Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.
Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

Ir directamente al índice

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de Adobe Acrobat Reader 7.0 o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols.
Existeixen així mateix botons de retorn a l'index al principi i final de cadascun deis capítols .

Anar directament a l'index

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' Adobe Acrobat Reader 7.0 o posteriors.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Facultad de Ciencias

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

S E P A R A C I O N E I D E N T I F I C A C I O N D E C A T I O N E S I N O R G A N I C O S P O R C R O M A T O G R A F I A E N P A P E L

FACULTAD DE CIENCIAS-BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE ALICANTE
N.º REGISTRO 2768
FECHA 27-12-82 DPTO. DONACIÓN
CDU.
SIGNATURA TESIS - 40

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

R. 2768

Memoria presentada por :
Mª LUISA MARTIN CARRATALA
para optar al Grado de
Doctor en Ciencias
Sección Químicas

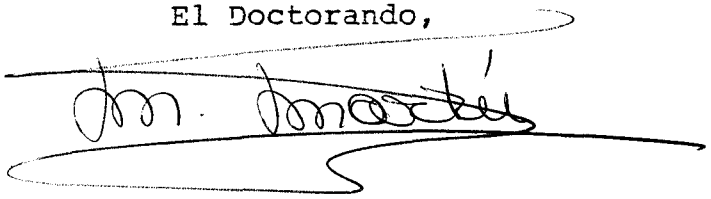
UNIVERSITAT D'ALACANT
ARXIU
ARCHIVO
UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Noviembre 1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El trabajo que se recoge en la presente Memoria ha sido realizado bajo la dirección del Dr. D. José Mª Santiago Pérez, Profesor -- Adjunto del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad - de Alicante.

El Doctorando,



Fdo. Mª Luisa Martín Carratalá

V°B°

El Director de la Tesis

Fdo. José Mª Santiago Pérez

D. GUILLERMO LOPEZ CUETO , CATEDRATICO DE QUIMICA ANALITICA Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE ,

CERTIFICA : Que Dª Mª Luisa Martín Carratalá, Licenciada en Ciencias, Sección Químicas, ha realizado bajo la dirección del Dr. D. José Mª Santiago Pérez, Profesor Adjunto Numerario, del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, el trabajo que se recoge en la presente Memoria, para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias.

Y para que conste a los efectos oportunos firmo el presente certificado en Alicante a uno de Noviembre de mil novecientos ochenta y dos

Fdo. Guillermo López Cueto

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, bajo la dirección del Dr. D. Jose Mª Santiago Perez a quien expreso mi profundo agradecimiento.

Así mismo quiero expresar mi mas sincero agradecimiento :

Al Prof. Dr. D. Guillermo López Cueto por sus sugerencias y ayuda durante las últimas fases del presente trabajo.

A Dª Nuria Grané Teruel y a D. Jorge Albero Pérez por su colaboración en la realización de este trabajo.

Al Dr. D. Felipe Mateos Alvarez, Dr. Dª Blanca Gómez Martinez y D. Ignacio Gómez Lucas por su eficaz colaboración.

Al Ilustre Colegio de Farmaceúticos de Alicante y a las personas que trabajan en el Laboratorio del mismo, por su ayuda.

A todos los demás miembros del Departamento en el que se ha realizado este trabajo, su apoyo constante.

A mi familia y a todas las personas que de un modo u otro han colaborado junto con los ya mencionados y que han hecho posible el que este trabajo llegara a feliz término.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A MI MARIDO

A MI HIJA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I N D I C E

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

INDICE

	Pag.
1. INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES HISTORICOS	2
OBJETO Y PLAN DE TRABAJO	17
CROMATOGRAFIA Y ANALISIS CUALITATIVO	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	24
DESCRIPCION DEL METODO	25
Aparatos y reactivos	25
Método	27
Análisis cualitativo	35
Estudio de reveladores	35
Estudio de eluyentes	37
Límites de aplicación	38
Influencia de aniones	39
Cuantitatividad de las separaciones	41
Extracción de iones del cromatograma	43
Determinación de elementos en las manchas	45
Puesta en solución de los precipitados obtenidos siguiendo la marcha analítica con sulfhídrico	48
Elución de muestras procedentes de la disolución de los precipitados	48

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

	Pag.
3. RESULTADOS Y DISCUSION	50
GRUPO I (Ag(I), Pb(II), Hg(I))	51
Análisis cualitativo	51
Estudio de reveladores	51
Estudio de eluyentes y determinación de R_f	56
Influencia en la variación en la concentración de EDTA en los valores de los R_f	62
Límites de aplicación	63
Influencia de aniones	64
Cuantitatividad de las separaciones	70
Puesta en solución de los precipitados del grupo I	76
GRUPO II a (Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II))	84
Análisis cualitativo	84
Estudio de reveladores	84
Estudio de eluyentes y determinación de R_f	89
Límites de aplicación	96
Influencia de aniones	98
Cuantitatividad de las separaciones	109
Puesta en solución de los precipitados del grupo II a	117

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

	Pag.
GRUPO II b (As(III), Sb(III), Sn(II))	121
Análisis cualitativo	121
Estudio de reveladores	121
Estudio de eluyentes y determinación de R_f	124
Límites de aplicación	132
Influencia de aniones	134
Influencia de la presencia de EDTA en el eluyente	136
Influencia de la relación de concentraciones de As(III) y Sn(II)	138
Cuantitatividad de las separaciones	143
Puesta en solución de los precipitados del grupo II b	149
GRUPO III a (Fe(III), Cr(III), Al(III))	151
Análisis cualitativo	151
Estudio de reveladores	151
Estudio de eluyentes y determinación de R_f	158
Límites de aplicación	165
Influencia de aniones	167
Cuantitatividad de las separaciones	170
Puesta en solución de los precipitados del grupo III a	177

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Pag.

GRUPO III b (Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) 179

Análisis cualitativo 179

Estudio de reveladores 179

Estudio de eluyentes y determinación de R_f 189

Límites de aplicación 197

Influencia de aniones 200

Cuantitatividad de las separaciones 202

Puesta en solución de los precipitados del grupo III b 209

GRUPO IV con Mg(II) (Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II)) 211

Análisis cualitativo 211

Estudio de reveladores 211

Estudio de eluyentes y determinación de R_f 216

Límites de aplicación 223

Influencia de aniones 225

Cuantitatividad de las separaciones 226

Cromatografía de la solución del grupo IV con Mg(II) obtenida siguiendo la marcha analítica con sulfhídrico 233

PROBLEMAS GENERALES 235

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES 241

5. BIBLIOGRAFIA 251

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCION

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

ANTECEDENTES HISTORICOS

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

La técnica de cromatografía en papel ha sido utilizada por muchos investigadores aplicada al campo de cationes inorgánicos , debido a los buenos resultados que es capaz de proporcionar.

Todo ello trae consigo un gran volumen de publicaciones de trabajos en cuanto a este tema se refiere , constituyendo muchos de ellos estudios de una serie de cationes relacionados entre sí ,por algun tipo de característica común pero sin efectuar un estudio desde el punto de vista sistemático .De esta forma POLLARD y COL (1) estudian el - desarrollo cromatográfico de una serie de cationes previamente complejados , PFEIL (2) propone un esquema de análisis referente a 40 cationes , QURESHI y COL (3) estudian el comportamiento cromatográfico de cuarenta y siete cationes , utilizando papel cromatográfico impregnado previamente con arseniato de titanio (IV) y GALLEGO y BERNAL (4) estudian el comportamiento cromatográfico de mezclas de hierro ,titanio

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

circonio , vanadio , wolframio y cromo , sodio ,potasio y magnesio .

Algunos autores como PFEIL (5) BLASIUS y GOTTLING (6) y BISWAS y DEY (7) efectuan desarrollos cromatográficos en papel de cationes inorgánicos , si bien proponen una separación previa de los mismos en grupos , desarrollando un esquema analítico.

Al consultar la bibliografía que hiciera referencia concreta a desarrollos analíticos de cationes inorgánicos utilizando la técnica ascendente sobre papel y clasificados los cationes en los grupos de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico se observa muy claramente como al ir concretando más el tema , el volumen bibliográfico se reduce muy considerablemente .

Así por ejemplo estudios sistemáticos desde el punto de vista del análisis cualitativo y efectuados para la totalidad de dos grupos de cationes de la marcha analítica ordinaria de sulfhídrico han sido realizados por TALI (8) , SCHNEIDER y PATEL (9) ,ABBOTT y ANDREWS (10) ,BUSCARONS (11) SANTIAGO y GALLEGO (12) y SMITH y FEINBERG (13) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Otros autores han realizado otro tipo de estudios que cabría el considerarlos como más generales pero que sin embargo resultan de gran utilidad debido al hecho de que proponen eluyentes para - efectuar desarrollos cromatográficos de cationes sobre papel . Así por ejemplo LEDERER (14) plantea el uso de diez mezclas de alcoholes con diferentes concentraciones de ácido clorhídrico , sin embargo TEWARI (15) concreta algo más ,recomendando el uso de n-butanol al que le añade , al igual que propone LEDERER , diferentes concentraciones de ácido clorhídrico . KERTES y LEDERER (16) proponen como eluyentes diferentes mezclas de --- n-butanol y ácido bromhídrico ,diferenciándose de las mezclas propuestas por TEWARI en el ácido añadido al n-butanol ya que este es el alcohol seleccionado en ambos estudios. SUMAN y RAMA (17) proponen como eluyentes tercbutanol y etanol añadiendo en los dos casos ácido nítrico , sin embargo GRAND-CLEMENT y COL (18) proponen como eluyente n-butanol , al igual que otros autores a los que hemos hecho referencia con anterioridad , y añaden diferentes proporciones de diversos ácidos de tipo inorgánico .POLLARD y NICKLESS (19) usan diferentes alcoholes a los que les añaden ácido clorhídrico al igual que propone LEDERER introduciendo además en la mezcla a utilizar como eluyente , componentes --

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

básicos de tipo éter ó éster . VAECK (20) introduce en la composición de los eluyentes utilizados para efectuar desarrollos cromatográficos de cationes ,el uso de una amplia gama de cetonas . PFEIL (21) propone como eluyentes mezclas en cuya composición entran a formar parte , piridina , acetato de metilo , componente utilizado anteriormente por VAECK , y ácido acético . HARTKAMP y SPECKER (22) proponen eluyentes constituidos por diferentes proporciones de tetrahidrofurano y ácido clorhídrico y LITTLE y COL (23) proponen la introducción en la mezcla a utilizar como eluyente cromatográfico un compuesto de tipo éter al igual que POLLARD y NICKLESS , pero considerando al metil, terc-butil éter como el mas adecuado ,debido a los buenos resultados experimentales obtenidos.

Además de la revisión bibliográfica realizada con objeto de obtener información sobre los eluyentes de uso más generalizado para la realización de desarrollos cromatográficos de cationes , se realizó otra revisión de características similares a la anterior con objeto de obtener información referente a los reactivos de coloración de uso frecuente , capaces de poner de manifiesto las manchas correspondientes a cada uno de los iones del cromatograma . En este sentido han

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

sido de gran utilidad las publicaciones de FRIES y GETROST (24) así como la editada por MERCK (25) ,- FEIGL (26) y BOCK-WERTHEMAN (27) en las que se estudia el comportamiento de una serie de reactivos específicos aplicables para la detección cromatográfica de cationes .MIKETUKOVA (28) concreta su estudio a la utilización de la Rodamina B como reactivo para la detección de metales y LAWGMIN (29) propone la utilización del ioduro potásico como reactivo revelador para una serie de cationes.

Existen también diversos trabajos publicados por diferentes autores y que resultan de gran utilidad , ya que o bien en ellos se hace referencia concreta a determinados grupos de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico ó abarcan a la mayoría de los cationes integrantes de un grupo en particular , realizando en ambos casos el estudio del comportamiento de los cationes del grupo objeto de estudio .Una vez revisada la bibliografía correspondiente al grupo I de cationes de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico se pudo comprobar la variedad de eluyentes propuestos por diferentes autores , aunque en general la gran mayoría de ellos no era capaz de proporcionar una buena separación debido a la formación de estelas que cubrían la

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

mayor parte del cromatograma ,como sucede con los eluyentes propuestos por IMAI (30) y ANTIKAINEN(31). SANTIAGO y GALLEGO (12) en una parte de su trabajo estudian la separación cromatográfica del grupo I proponiendo dos eluyentes como adecuados para realización del análisis cualitativo de este grupo , uno de ellos constituido por metanol , solución acuosa de sal disódica de EDTA al 1% y ácido nítrico , el otro formado por una mezcla a base de acetona , solución acuosa de sal disódica de EDTA al 1% y ácido acético utilizando en ambos casos como agente de revelado una solución acuosa de cromato potásico y MICELEVIC y - FILIPOVIC (32) estudian la influencia del dimetilsulfóxido en la separación de los cationes del grupo I

Entre los trabajos publicados que hacen referencia concreta al grupo II a de cationes de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico ó a la mayoría de ellos cabe resaltar lo publicado por SIRKORSKA y COL (33) que pertenece al último tipo de los mencionados ya que proponen un método para la determinación cromatográfica de Bi(III) , Pb (II), Ce (II) y Hg(II) utilizando eluyentes cuyo componente base es en todos los casos el propanol , al que le añaden compuestos como acetona , acetilocetona ó acetilacetona y caprolactama

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

teniendo en común además todos ellos un porcentaje de ácido inorgánico diluido , obteniendo resultados válidos para el analísis cualitativo .En cuanto a trabajos publicados que hacen referencia al grupo II a completo ,es de resaltar el presentado por IMAI (34) en el que efectua la separación de los cationes mediante cromatografía en papel aplicando sucesivos desarrollos utilizando diversos eluyentes , también MOHAN-RAO (35) estudia la separación de cationes del grupo IIa utilizando eluyentes de tipo inorgánico obteniendo resultados válidos para el análisis cualitativo a pesar de las estelas que cubren el cromatograma en su mayor parte , sin embargo SANTIAGO y GALLEGO (12) proponen un eluyente constituido por una mezcla de componentes orgánicos , a diferencia de IMAI y obtienen resultados muy superiores desde el punto de vista del análisis cualitativo , la mezcla que proponen como eluyente está - constituida por acetona , solución acuosa de sal disódica de EDTA al 1% y ácido acético glacial como agente revelador adecuado proponen ditizona , sin descartar tampoco la difenilcarbazona por los buenos resultados obtenidos con los cationes integrantes del grupo II a.

En lo referente a la bibliografía consultada con relación a los cationes integrantes del

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

grupo II b de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico presentan especial interés los trabajos publicados por QURESHI y KHAN (36) y GRASSINI y - OSSCINI (37) en los que se propone un esquema para la separación de Sn (II) y Sb (III), otros trabajos publicados que también resultan útiles son los que hacen referencia al grupo IIb completo . Así por ejemplo FREIRSONy AMMONS (38) BURSTALL y COL (39) y LEDERER (40) (41) proponen la separación de los cationes integrantes del grupo IIb pero partiendo de ellos en forma de cloruros , también parten de los cationes en forma de cloruros BARNABAS y BARNABAS (42) diferenciandose de los anteriores en que emplean la técnica circular para larealización del desarrollo cromatográfico siendo también utilizado por KHAWTINA (43) que en su trabajo , conjuntamente con otros grupos de la marcha analítica estudia el grupo IIb para el que obtiene resultados válidos desde el punto de vista del análisis cualitativo , al igual que SANTIAGO y GALLEGO (12) que obtienen buenos resultados utilizando como eluyente una mezcla de acetona saturada con ácido oxálico y solución de sal disódica de EDTA al 1% y como revelador , solución de ditizona , ya propuesta y ensayada por otros autores.

De entre los trabajos publicados que hacen referencia concreta al grupo III a de cationes de

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico ó a alguno de los cationes integrantes de este , caben resaltar los publicados por RAO y SANKAR (44) y MOHAN-RAO (45) que si bien no abarcan el grupo IIIa completo , proponen en ambos casos esquemas para separar cromatográficamente el Fe(III) del Al (III) aunque el tipo de eluyentes utulizados no tiene ningún componente en común ,ya que RAO y SANKAR proponen como eluyente una mezcla a base de metil , etilcetona y ácido clorhídrico , a pesar que el uso de las cetonas junto con el ácido clorhídrico no es muy aconsejable y MOHAN-RAO sin embargo propone un eluyente de una composición mucho más sencilla , ya que se trata de ácido sulfúrico 0'0 5N , proponiendo como revelador adecuado solución etanólica saturada de alizarina con una posterior exposición a vapores amónicos . Existen en la bibliografía varios trabajos que tratan del grupo III a completo formado por Al(III) , Fe(III) y Cr(III) como el publicado por BARNABAS y BARNABAS (42) que partiendo de las sales de los cationes en forma de cloruros , propone la utilización de la técnica circular para llevar a cabo la cromatografía , usando como eluyente una mezcla de ácido acético y ácido clorhídrico y como revelador solución etanólica de alizarina y solución de peróxido sódico y bencidina , obteniendo resultados válidos desde el punto

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

de vista del análisis cualitativo , también consiguen resultados válidos SANTIAGO y GALLEGO (12) proponiendo un esquema cromatográfico en el que parten de las sales de los cationes del IIIa en forma de nitratos a diferencia de BARNABAS y BARNABAS que partian de las sales en forma de cloruros , y proponen como eluyente una mezcla de acetona , solución acuosa de sal disódica de EDTA al 1% y ácido nítrico utilizando para revelar el cromatograma un tratamiento térmico a una temperatura de 130 ª C seguida de una pulverización con solución saturada de alizarina en etanol y una posterior exposición a vapores amónicos.

En cuanto a la bibliografía consultada con relación al grupo IIIb de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , bien tratando al grupo completo ó algunos de los cationes que lo integran , se encuentran una gran cantidad de trabajos que proponen un esquema cromatográfico para la separación de Fe(III) , Co(II) y Ni(II) como los publicados por KHARAT y KUNYAMMA (46) NĂSCUTIU (47) , POPA y NĂSCUTIU(48) y NĂSCUTIU y ILIESCU (49) en los que proponen como eluyentes más adecuados , en general , mezclas de alcoholes con ácido clorhídrico siendo NĂSCUTIU el único que propone como eluyente al ácido clorhídrico comprobando que a concentraciones bajas

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

los valores de los R_f del Co (II) y el Ni(II) son muy próximos , dando mejores resultados las concentraciones de ácido clorhídrico más elevadas a las que se reduce la estabilidad del complejo de níquel , POPA y NĂSCUTIU proponen como eluyente una mezcla de n-propanol y ácido clorhídrico y NĂSCUTIU y ILIESCU utilizan como eluyentes n-amílico y ácido clorhídrico ó isoamílico y ácido clorhídrico . VIRF y MAKAY (50) hacen el estudio para otro grupo de cationes diferentes al anteriormente indicado ya que agrupa Ni(II) , Co(II) , Cd (II) y Zn(II) cationes integrantes del grupo IIIb de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , excepto el Cd(II) que pertenece al grupo IIa , un estudio de similares características realizan DURAIRAY y COL (51) en el que proponen un esquema cromatográfico para la separación de Mn (II) ,Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Co(II) y Zn (II) utilizando eluyentes que contienen dimetilsulfoxido . MOHAN -RAO (45) propone para la separación de Mn(II) , Co(II) y Ni(II) la utilización de eluyentes que tengan en su composición mezclas de cloruro amónico y amoniaco ó de cloruro amónico ,amoniaco y etanol , proponiendo en ambos casos como agentes reveladores adecuados la solución etanólica saturada de alizarina ,solución de ácido rubeánico y solución de salicilaldoxima . SANTIAGO y GALLEGO (12) proponen la separación de los cationes del grupo IIIb de la marcha

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

analítica utilizando como eluyente una mezcla de etanol dioxano y ácido clorhídrico , y como revelador , una exposición del cromatograma a vapores amónicos seguida de una pulverización con solución de ácido rubeánico y con solución etanólica saturada de alizarina , obteniendo resultados válidos desde el punto de vista del análisis cualitativo.

Existen en la bibliografía numerosos trabajos que hacen referencia al IV grupo de cationes de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico en nuestro caso este grupo IV lo vamos a presentar en el trabajo unido al magnesio , cosa que ya efectuan otros autores a los que haremos referencia con posterioridad . En primer lugar cabe mencionar aquellos trabajos que se ocupan exclusivamente del grupo IV de cationes , pudiendo destacar el publicado por ERLENMEYER y COL (52) en el que proponen la separación de los alcalinotérreos , pero partiendo de sus sales en forma de acetatos , utilizando como eluyente una mezcla de etanol con un 20% de ácido acético 2N , sin embargo KHALUTINAy COL (53) proponen para efectuar la separación cromatográfica de los alcalinotérreos , la utilización de papel F.N.I. tratado con solución reguladora de tartrato . ARDEN y COL (54) proponen para la separación del grupo IV la utilización de eluyentes que en su composición contengan trocianato potásico

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

también recomiendan el uso de este último BURSTALL y COL(55) , si bien lo utilizan en una mezcla , junto al 80% de piridina y 20% de agua . GARCIA y AGUIRRE (56) , proponen en su estudio la separación de Ca (II) ,Sr(II) y Ba(II) comprobando que el metanol se muestra como un buen eluyente y constatando que la adición de ácido cítrico , ácido tartárico ó sal disódica de EDTA al metanol ó a una mezcla de metanol y agua , no mejora la separación salvo en los casos en los que se trata de concentraciones bajas de estos , al mismo tiempo comprueban el hecho de que el etanol se muestra menos eficaz que el metanol y que la adición de ácido cítrico , ácido tartárico ó sal disódica de EDTA amoniacal al etanol ó al etanol acuoso , no mejora los resultados , obteniendo los mejores desarrollos con mezclas a base de ácido cítrico ó ácido tartárico , ambos en concentraciones del orden de O'O1M , junto con metanol ó bien mezclas a base de EDTA amoniacal y metanol ó bien metanol acuoso ,ó también - mezclas de ácido tartárico O'O 1M en etanol acuoso . MILLER y MAGEE (57) proponen como eluyente para la separación de los alcalinotérreos una mezcla constituida por butanol y ácido clorhídrico , sin embargo LITEAUN y COL (58) proponen un eluyente cuyo componente mayoritario es el metanol , al que le añaden ácido clorhídrico y agua en las proporciones (80:10:10) y como agente revelador utilizan alizarina y rodizonato sódico . Existen otros

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

autores que al igual que los anteriores estudian el grupo IV de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico ,pero junto a algun otro elemento , por ejemplo LEVI y DANON (59) proponen la separación del grupo IV junto al Ra utilizando como eluyente una mezcla de propanol y ácido nítrico .

Otros autores proponen la separación del grupo IV junto con Mg y otros cationes como pueden ser el Be , NĂSCUTIU (60) (61) (62) propone eluyentes cosntituidos por un alcohol y un ácido , de entre los alcoholes utiliza el metanol , el etanol y el tercbutanol y como ácidos propone el nítrico y el clorhídrico , también POPA y NĂSCUTIU (48) estudian el mismo grupo de cationes poniendo como eluyente idoneo una mezcla de n-propanol y ácido clorhídrico diluido . VRIES y COL (63) proponen la separación del grupo IV junto con el Mg (II) , utilizando la técnica circular y SANTIAGO y GALLEGO (12) proponen la separación de los alcalinotérreos utilizando un eluyente en cuya composición entra a formar parte el etanol junto a solución acuosa del sal disódica de EDTA al 1% y ácido nítrico .

En general, en la mayoría de los trabajos publicados hasta este momento, se proponen separaraciones cromatográficas de cationes inorgánicos no agrupados en forma sistemática, limitándose a comprobar

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

el comportamiento de los distintos cationes frente a una serie de eluyentes.

Otros trabajos publicados mas recientemente proponen un esquema de análisis sistemático por cromatografía en papel para cationes frecuentes, si bién en los cromatogramas obtenidos aparecen manchas solapadas, que aunque permiten la identificación de los cationes, no pueden ser aplicados con fines cuantitativos.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

OBJETO Y PLAN DE TRABAJO

En este trabajo se estudiará el comportamiento cromatográfico de los iones agrupados de acuerdo con un método sistemático, como es la marcha analítica con ácido sulfhídrico. El método de trabajo deberá ser aplicable a la separación e identificación de cationes frecuentes, previamente separados en los grupos de dicha marcha sistemática, por lo que será necesario poner en solución los precipitados obtenidos.

Se pretende, además, conseguir separaciones lo suficientemente eficaces como para evitar la superposición de las manchas en los cromatogramas, de forma que puedan tener utilidad desde el punto de vista del análisis cuantitativo.

Por último se trata de comprobar la eficacia de las separaciones cromatográficas para lo cual se estudiará la cuantitatividad de las mismas.

Para cada uno de los grupos se lleva a cabo un estudio paralelo de eluyentes y reveladores, seleccionándose de entre ellos los más adecuados.

Con el eluyente y el revelador seleccionados, se determinan los valores de R_f de los cationes integrantes del grupo estudiado.

Posteriormente se realizará un estu-

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

dio encaminado a determinar los límites de aplicación superior e inferior para cada catión.

Se realiza así mismo el estudio de las interferencias provocadas por la presencia de aniones que aparezcan junto con la muestra a cromatografiar , determinandose en cada caso la cantidad de anión por debajo de la cual no es capaz de provocar interferencia

Con objeto de determinar la cuantitatividad de las separaciones se determina el contenido de cada elemento en su correspondiente mancha. En los casos que resulte aplicable la espectrofotometría de absorción atómica o la fotometría de emisión de llama, se efectua una extracción previa del ión del soporte cromatográfico, para lo que se pone a punto previamente un método de extracción adecuado. Para aquellos elementos en cuya determinación no resulten adecuadas las técnicas antes mencionadas, se realizan las determinaciones por fluorescencia de rayos-X, directamente sobre las manchas cromatográficas.

Con objeto de que el método propuesto sea de aplicación general a todo tipo de problemas de cationes inorgánicos frecuentes,se efectua la separación en grupos siguiendo el esquema propuesto por la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico y disolviendo posteriormente los precipitados obtenidos.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Finalmente y con objeto de poner de manifiesto la validez del método, se preparan una serie de problemas que se analizan por el método cromatográfico propuesto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

CROMATOGRAFIA Y ANALISIS CUALITATIVO

Los métodos cromatográficos están incluidos dentro de los métodos de separación. Al mismo tiempo, pueden constituir un método de identificación (64).

En efecto, los componentes de la muestra quedan distribuidos en posiciones características a lo largo del cromatograma como consecuencia de que los distintos espacios relativos recorridos por cada uno de ellos respecto del eluyente, tienen un valor constante.

El parámetro más utilizado para expresar la posición de los componentes en el cromatograma es el factor de retención (R_f), que se define como el cociente entre el espacio recorrido por el componente considerado y el recorrido por el eluyente.

Con frecuencia se hace necesario el uso de un reactivo o reactivos adecuados (reveladores) para poder localizar visualmente la posición de cada uno de los componentes en el cromatograma.

Cuando se trata de separar pequeñas cantidades de iones inorgánicos, la técnica cromatográfica más adecuada es la cromatografía en papel (65), técnica sencilla que no requiere aparatos costosos y que

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

permite llevar a cabo la separación e identificación de iones a partir de cantidades mínimas de sustancia, constituyendo por lo tanto, un método a escala micro o semimicro.

El papel no constituye únicamente un soporte inerte sobre el que se deposita la fase estacionaria, sino que, además, presenta una actividad -- que dependerá de las características adquiridas durante el proceso de fabricación y de las condiciones experi-- mentales en que este se utiliza.

En cuanto a la fase móvil, denominada eluyente, suele estar constituida por un disolvente o mezcla de disolventes. La acción separadora del eluyente dependerá de su polaridad así como de las propiedades químicas de sus componentes (formación de complejos, reacciones ácido-base, etc.).

Los desplazamientos relativos de los diferentes componentes de la mezcla inicial pueden ve-- nir expresados mediante el llamado factor de retención (R_f), que se define como la relación existente entre los desplazamientos de la sustancia y el frente del disolvente, ambos medidos desde el punto de aplicación de la muestra.

El factor de retención depende de -

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

diferentes factores (66), (67), pudiendose citar entre los más importantes, la cantidad de muestra aplicada, la cantidad de eluyente, el equilibrio entre el líquido y el vapor de la cámara, la técnica de desarrollo empleada, la humedad relativa y la temperatura (68)(69)

Desde el punto de vista de la técnica experimental el desarrollo cromatográfico se suele efectuar siguiendo la técnica ascendente (fig. 1), ya que esta presenta la ventaja de realizarse con una velocidad de ascenso pequeña, lo que permite que los equilibrios de reparto se alcancen lo mas rápidamente posible, lo que da lugar a manchas poco extendidas y bien delimitadas.

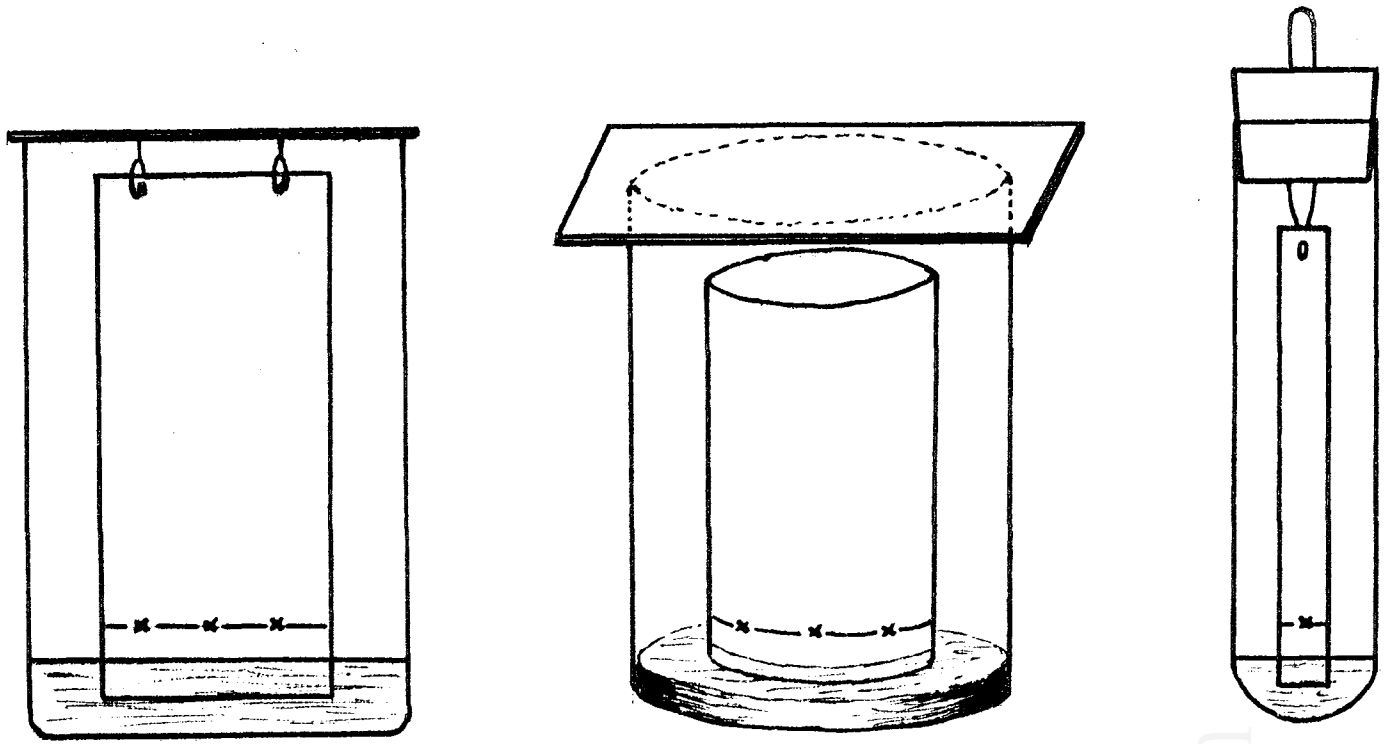
Para depositar la muestra se pueden usar micropipetas, tubos capilares e incluso aparatos especialmente diseñados para este fín como los propuestos por UEDA (70), MUELLOR (71) y BERNHARDT (72).

El revelado de cromatogramas puede llevarse a cabo bien por inmersión en una disolución del reactivo revelador, o bien por pulverización de dicha disolución sobre el cromatograma.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá



a b c

FIGURA - 1

SISTEMAS EMPLEADOS EN CROMATOGRAFIA ASCENDENTE SOBRE PAPEL

a) pliego , b) cilindro , c) tira

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Volver al índice/Tornar a l'índex

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. PARTE EXPERIMENTAL

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

DESCRIPCION DEL METODO

Aparatos y reactivos

Como cámaras cromatográficas se han utilizado tubos de ensayo de 25 cm de longitud por 2'5 cm de diámetro , en cuyo fondo se coloca el eluyente .Estas cámaras se cierran con tapones de corcho que han sido perforados y atravesados por unos ganchos preparados con varilla de vidrio estirada y doblada en uno se sus extremos con unas dimensiones aproximadas de 10 cm de longitud y 0'5 cm de diámetro (fig. 2).

La utilización de este tipo de cámaras permite trabajar simultáneamente con series que contengan un número relativamente elevado de determinaciones tal y como puede apreciarse en la figura 3 . Como soporte cromatográfico se utilizan tiras de papel Whatman nº 3 cortadas de forma de tiras de 19 cm de longitud y 1 cm de anchura , realizando unas señales con lápiz de grafito , para evitar interferencias en la elución y distan del borde inferior 1 , 2'5 y 17'5 cm (figura 4) .Estas marcas están realizadas con distintas finalidades , la primera de ellas , es decir la que está situada a 1 cm , tiene por objeto indicar el lugar hasta donde se introduce la tira durante el desarrollo cromatográfico , con objeto de que el eluyente no entre en contacto con la →

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

muestra a cromatografiar nada más que como consecuencia de su ascenso por capilaridad , la segunda situada a 2'5 cm indica el lugar donde se deposita la muestra y la tercera situada a 17'5 cm del borde inferior , nos señala el lugar hasta donde se deja avanzar el frente del eluyente con lo que se asegura un desarrollo cromatográfico de 15 cm , por encima de estas marcas , es decir desde 17'5 cm a 19 cm del borde inferior , la tiras estan taladradas con objeto de poder ser suspendidas del gancho de vidrio pudiendo de esta forma quedar introducidas dentro de las cámaras y permitiendo su manipulación desde el exterior de las mismas.

El uso de este tipo de desarrollos cromatográficos permite la realización de varias series de separaciones en un corto espacio de tiempo que habitualmente oscila entre 30 minutos y 2 horas y media.

Para la realización de las medidas espectroscópicas han sido utilizados un equipo de absorción atómica de la casa Perkin-Elmer modelo 373 y un equipo de espectroscopía de fluorescencia de rayos-X de la casa Philips compuesto por un generador tipo PW 1140/00 y un módulo tipo PW 1410/00 .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Como soluciones de ensayo se han utilizado las de los cationes en forma de nitratos ,con una concentración del orden de 10 mg /ml de cada catión.

Para la preparación de eluyentes y reveladores se han utilizado reactivos de la casa MERCK en calidad para análisis.

Método

Como ya se indicó en la introducción al fijar los objetivos de trabajo , en la realización de este , ante todo se ha pretendido que los materiales e - instrumentos fueran lo más sencillos posibles , y de uso frecuente en un laboratorio .

El modo de operar consiste en depositar 2'5 µl de la muestra (25 µg del ion metálico) en el lugar de la tira señalado para tal fín , utilizando para ello una microjeringa de forma que el diámetro de la gota depositada no sea superior a 0'5 cm , secando a continuación la muestra con una corriente de aire caliente antes de introducir el cromatograma en la cámara para su posterior

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

elución como puede observarse en la figura 5 .

En el interior de la cámara se depositan 4 ml de eluyente y se suspende la tira cromatográfica una vez depositada la muestra en la misma , se cierra la cámara dejando la tira dentro sin llegar a tocar el eluyente durante un tiempo de unos diez minutos aproximadamente , tiempo en el cual se considera que la cámara con la tira cromatográfica en su interior se ha saturado respecto del eluyente . A continuación se manipula el gancho de vidrio desde el exterior con objeto de introducir la parte inferior de la tira hasta la señal que - dista 1 cm del borde inferior y que se ha realizado para delimitar el sitio hasta donde se debe introducir la tira en el eluyente , se deja avanzar el eluyente a lo largo de la tira cromatográfica hasta la señal situada a - 17'5 cm del borde inferior y realizada para asegurar un desarrollo cromatográfico de 15 cm . Una vez alcanzada - por el frente del eluyente la señal destinada para tal fín,se abre la cámara cromatográfica , se retira el cromatograma y se procede a su secado , bien con corriente de aire caliente o bien en estufa .

Una vez efectuados los desarrollos cromatográficos mediante la utilización del sistema anterior , para poner de manifiesto la posición de los iones

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

en el cromatograma , se usan reactivos generalmente orgánicos que forman compuestos coloreados con los mismos , empleando para su aplicación sobre el croma tograma , pulverizadores , que permitan tener una dis tribución uniforme del reactivo sobre el papel croma tográfico . Una vez realizado el revelado del cromato grama los cationes presentes quedan identificados median te los correspondientes valores de R_f , así como por el color y la forma de las manchas del cromatograma.

Con objeto de poder comprobar la cuan titatividad de las separaciones ,ha sido preciso proceder a la extracción por separado de las diferentes manchas cromatográficas , una vez efectuado el desarrollo , seca do y posterior revelado de los cromatogramas . Para pro ceder a la extracción de los iones se han fraccionado los cromatogramas en trozos , de forma que en cada uno de ellos únicamente se encuentre contenida una de las manchas del cromatograma , en la cual , si la separación ha sido cuan titativa , se encuentra ya exclusivamente el ión que se desea extraer. El proceso de extracción que se ha puesto a punto en el presente trabajo , consiste en tratar la porción de cromatograma deseado con 5 ml de ácido nítrico concentrado , durante un tiempo de nueve minutos y en un baño de arena termostatizado a 100° C de temperatura.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Una vez realizada la extracción se procede a la separación del extracto del papel que constituía la fase estacionaria del cromatograma , mediante filtración y lavado , utilizando embudos de placa filtrante de porosidad 4 .

Para la determinación de la concentración de los extractos , realizada con objeto de comprobar la cuantitatividad del método propuesto anteriormente , se utilizan técnicas espectroscópicas y mas concretamente fotometría de emisión de llama y espectrofotometría de - absorción atómica con un aparato de doble haz y en los casos en los que los límites de detección del aparato no permite la determinación de la concentración del elemento que se pretende determinar , se usa un equipo de espectroscopía de fluorescencia de rayos -X , efectuando la determinación en forma directa sobre la porción de cromatograma en la que se encuentra el ión objeto de estudio .

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

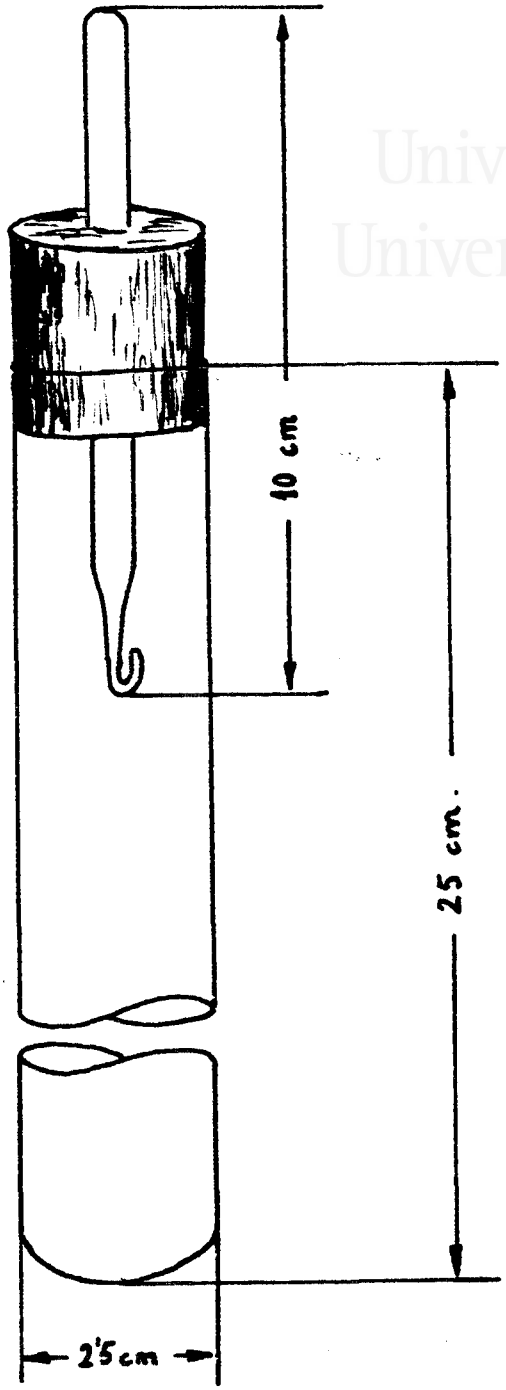


FIGURA- 2

CAMARA CROMATOGRAFICA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

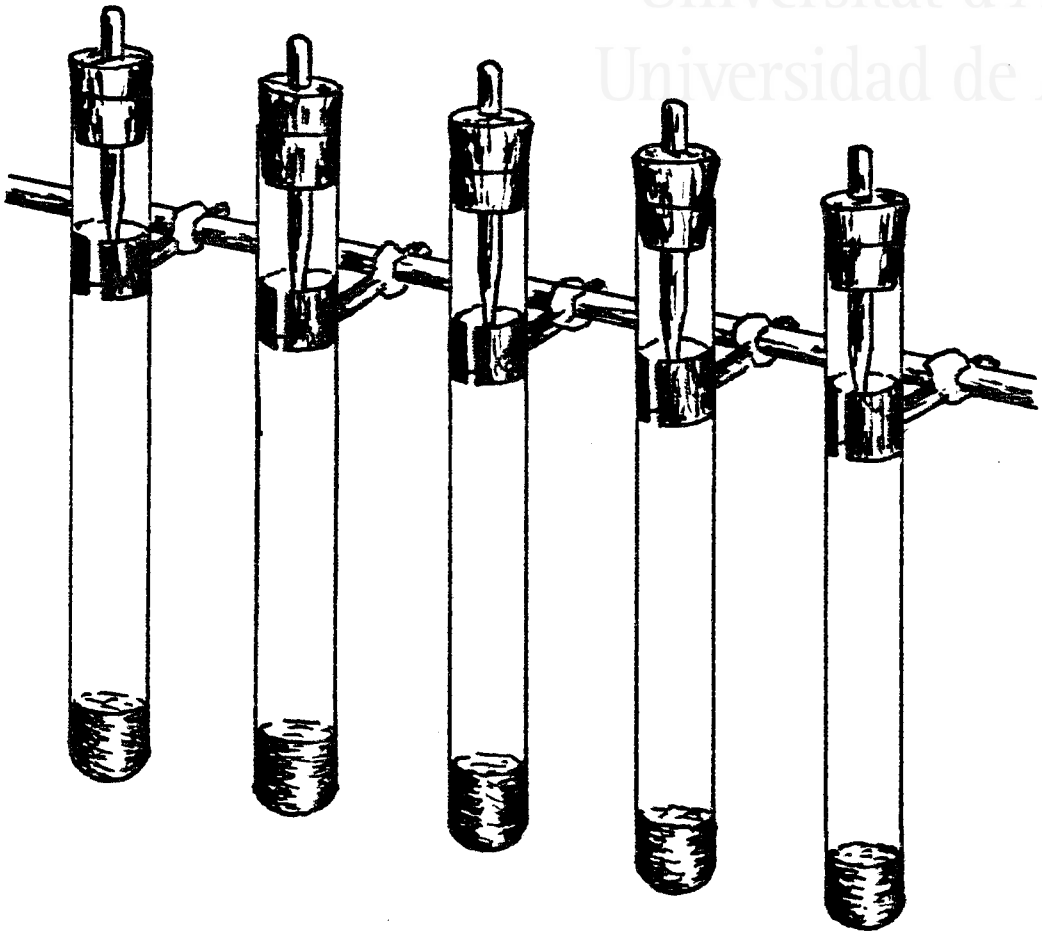


FIGURA -3

MONTAJE EN SERIE DE CAMARAS CROMATOGRAFICAS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

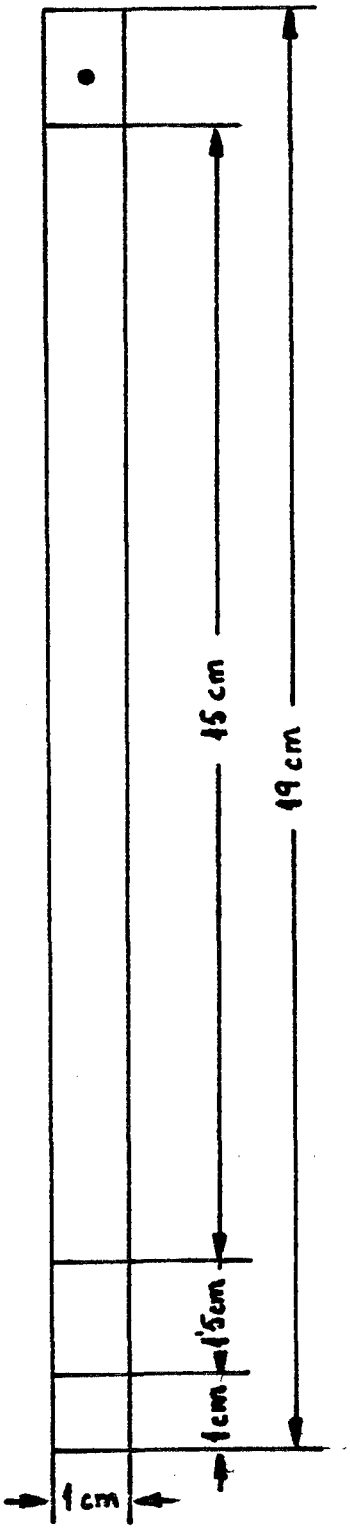
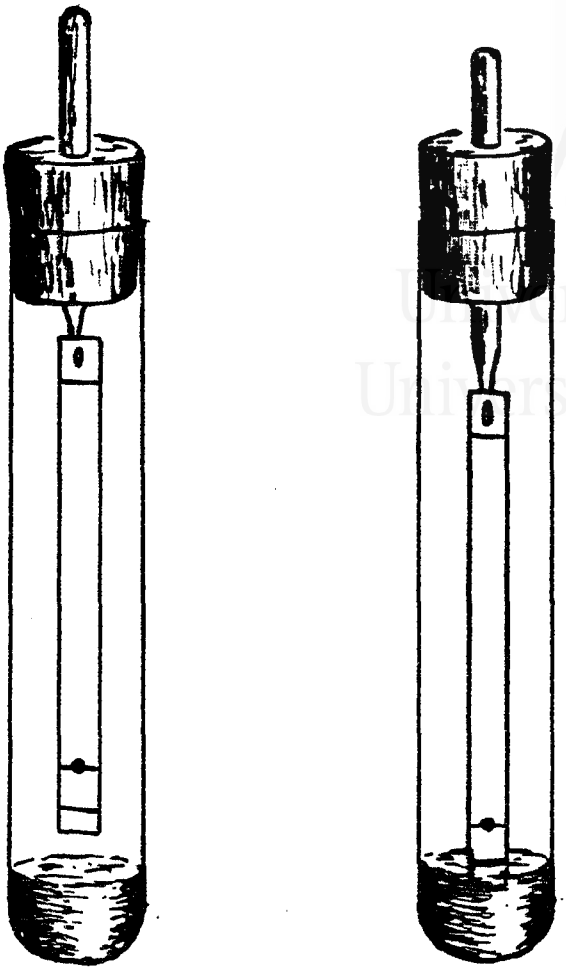


FIGURA - 4

TIRA CROMATOGRAFICA



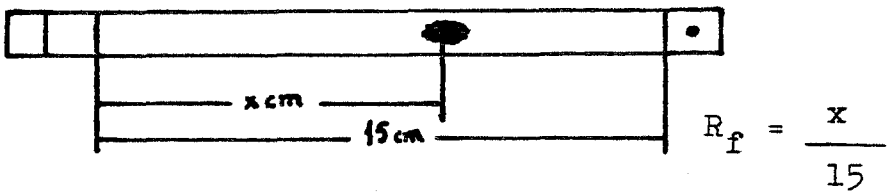


FIGURA - 5

DESARROLLO CROMATOGRAFICO Y MEDIDA DE R_f

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Análisis cualitativo

Para la realización del análisis cualitativo de las muestras problema, se sigue el método descrito en el apartado correspondiente, quedando los iones identificados, una vez efectuado el desarrollo, secado y revelado convenientemente el cromatograma, mediante la medida del factor de retención (R_f = recorrido del ión/ recorrido del eluyente), así como por la coloración y forma de la mancha que se presenta en cada caso.

Estudio de reveladores

El estudio de reveladores correspondiente a los iones que integran cada uno de los grupos de la marcha analítica con sulfhídrico , se realiza observando el comportamiento de algunos de los reactivos propuestos en la bibliografía por algunos autores , así como el de reactivos generalmente orgánicos que puedan ser considerados como especiales o específicos para alguno de estos iones , teniendo en cuenta que este estudio se ha realizado no solo para el ión para el que constituye reactivo especial o específico , sino también para el resto de los iones del grupo del cual forma parte este , ya que aunque

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

no se trate de una reacción específica , en algunos casos puede originar compuestos coloreados que sean capaces de poner de manifiesto el lugar del cromatograma donde se encuentra el ión , una vez realizado el desarrollo y el posterior secado del mismo.

La forma práctica de realizar este estudio , consiste en depositar pequeñas cantidades de la solución de catión de partida sobre papel de las mismas características que el empleado para efectuar los desarrollos cromatográficos . Una vez elegidos aquellos reactivos que pueden ser adecuados para poner de manifiesto la presencia de los iones , es preciso estudiar su comportamiento de forma paralela al estudio de eluyentes , para comprobar su forma de actuar una vez desarrollado el cromatograma , ya que en algunos casos se observa que la coloración obtenida o no es exactamente la misma o varía en intensidad , debido probablemente a que el ión en estas condiciones puede estar formando parte de posibles compuestos con algunos de los reactivos que constituyen el eluyente.

Operando de esta forma se ha observado el comportamiento de una serie de reactivos de los cuales se expondrá en el apartado correspondiente , la forma de actuar de aquellos que se consideran de mayor interés ya

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

que los resultados a que conducen son válidos para el objetivo trazado en este trabajo .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Estudio de eluyentes

Con este estudio sobre los eluyentes se trata de encontrar aquellos que , además de posibilitar la separación de los iones integrantes de un determinado grupo de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico - desde el punto de vista cualitativo , proporcionan un grado de separación de los mismos en el cromatograma suficientemente bueno como para poder realizarse con posterioridad la extracción de cada uno de ellos por separado , con objeto de poder comprobar la cuantitatividad de la separación efectuada .

Para ello , se ha procedido a estudiar el comportamiento de eluyentes constituidos generalmente - por mezclas de un disolvente orgánico , un agente complejante o agua y un ácido.

Con este fín se tomó como punto de partida la información suministrada por la bibliografía con respecto a eluyentes, así como otras mezclas que se consideraban por su composición y polaridad adecuadas.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

La observación de los resultados obtenidos con los diferentes eluyentes probados lleva a seleccionar los que se expondrán para cada uno de los diferentes grupos de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , ya que por su forma de actuar son los mas adecuados para este trabajo .

Límites de aplicación

Con objeto de conocer perfectamente el campo de aplicación de estas separaciones , se ha procedido a realizar un estudio de los límites de aplicación de los mismos .

Para realizar este estudio se ha procedido a depositar como muestras sobre las tiras de papel cromatográfico , diferentes cantidades de la solución mezclada de los cationes objeto de estudio , para cada uno de los grupos integrantes de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico. Se ha considerado como límite inferior individualizado para cada uno de los iones componentes de la muestra a determinar , la cantidad depositada de ión metálico para la cual el componente deja de ser visualizado por el correspondiente revelador seleccionado para el grupo a que pertenece , una vez efectuado el desarrollo cormatográfico con el eluyente elegido para dicho grupo y secado previa

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

mente el cromatograma correspondiente . Como límite superior se ha considerado , para cada uno de los iones integrantes para un determinado grupo de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , la cantidad de ión metálico depositado sobre la tira de papel cromatográfico , para la cual , una vez efectuado el revelado con el agente revelador -- seleccionado para el grupo de que forma parte dicho ión y efectuado el desarrollo del grupo con el eluyente elegido para el mismo y secado cromatograma convenientemente , no permite visualizar con claridad la frontera entre dicho ión y su precedente o posterior en la secuencia aparecida sobre el cromatograma .

Influencia de aniones

Con objeto de realizar un estudio sobre la posible influencia que podría tener la presencia de algunos aniones , que por sus características pudieran constituir algun tipo de interferencias o provocar , variaciones en los resultados obtenidos en el método propuesto y que de alguna manera afectaran a los resultados obtenidos bien en cuanto a los valores de R_f , forma o tamaño de las manchas , distribución sobre el cromatograma , variación

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

en el orden de aparición sobre el cromatograma etc... ,es por lo que se procede a efectuar diversos desarrollos con el eluyente elegido para el grupo objeto de estudio , depositando sobre la tira de papel cromatográfico y sobre la señal destinada para tal fín , muestras constituidas por 1 µg de la solución mezcla de cationes (Sol.10 mg/ml de ión metálico) y 100 µg de cada uno de los aniones considerados como posibles interferentes para el grupo objeto de estudio , en diferentes tiras de papel cromatográfico y revelado con el agente revelador seleccionado para el citado grupo .Como se puede observar la proporción relativa entre un determinado ión metálico perteneciente al grupo objeto de estudio y el anión cuyos posibles efectos se desea estudiar , es de 1 : 10 , proporción que se considera suficiente en todos los casos como para provocar variaciones apreciables , en el caso de que el anión objeto de estudio en cada caso fuese capaz de provocarla .

Así como también se ha realizado el estudio correspondiente a la mínima cantidad de anión , una vez que ya se ha comprobado que este provoca interferencias , capaz de mantener el efecto provocado por su presencia junto a la muestra correspondiente del grupo estudiado en cada caso.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuantitatividad de las separaciones

La determinación de la cantidad de ión en cada una de las manchas procedentes de desarrollo cromatográfico, se realiza siguiendo el procedimiento -- expuesto anteriormente, mediante la utilización de téc-- nicas espectroscopicas, y dentro de ellas la fotometría de llama, la espectrofotometría de absorción atómica y la espectroscopía de fluorescencia de rayos-X.

Para llevar a cabo estas determinaciones en el caso de la posterior determinación por fotometría de llama o espectrofotometría de absorción atómica , los cromatogramas debidamente preparados se someten a un adecuado proceso de extracción , despues del cual se determina la concentración de ión en el extracto , mediante el uso de las técnicas antes mencionadas , utilizando en cada caso aquella en la que la respuesta sea mas idonea para el margen de concentración con el que se trabaja (aproximadamente de 1 p.p.m.) . Precisamente y debido al orden de - concentración que presentan los iones en las muestras , en algunos casos , no fue posible el realizar su determinación utilizando las técnicas de fotometría de llama y espectrofotometría de absorción atómica , ya que las cantidades que se podía obtener estaban por debajo del límite de sensibilidad del esquipo utilizado por lo que es preciso utilizar

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

la técnica espectroscópica de fluorescencia de rayos-X, para lo cual no es necesario el realizar la extracción previa de los iones del cromatograma una vez eluido éste, sino que la determinación se lleva a cabo de una forma - directa sobre la porción de cromatograma que contiene a un determinado ión integrante del grupo objeto de estudio.

Por supuesto todas las determinaciones efectuadas con ayuda de las técnicas espectroscópicas antes mencionadas se realizan en cada caso a partir de los cromatogramas desarrollados para cada grupo con el eluyente seleccionado para dicho grupo y siguiendo el método propuesto en este trabajo .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Extracción de iones del cromatograma

Para llevar a cabo la extracción de los iones a partir de los cromatogramas desarrollados tal y como se indica en el apartado de análisis cualitativo , se revisaron los antecedentes bibliográficos que pudieran existir sobre el tema como el método presentado por ARRANZ (73), se efectuan diversas pruebas partiendo de diferentes cantidades y concentraciones de ácido , en este caso ácido nítrico que es el seleccionado por conducir a mejores resultados , con diferentes tiempos y temperaturas ,llevando a cabo diferentes procesos de extracción , es decir una vez seleccionado el tipo de ácido adecuado se controlaron diferentes parámetros como cantidad y concentración del mismo , temperatura y tiempo de actuación del ácido sobre la porción de papel cromatográfico que contiene una sola de las manchas del cromatograma perteneciente al grupo objeto de estudio en cada caso ; llegando a la conclusión después de efectuadas las pruebas de que las condiciones mas idóneas y adecuadas para efectuar la extracción de - iones desde el punto de vista de este trabajo son : La utilización de 5 ml de ácido nítrico concentrado,actuando sobre la porción de tira cromatográfica durante nueve minutos, sobre baño de arena termostatizado a 100° C de temperatura.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Con estas condiciones de trabajo se alcanza una buena eficacia en la extracción y por otra parte se evitan los problemas que surgen cuando se utilizan concentraciones de ácido más altas en las determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Determinación de elementos en las manchas

Para efectuar el estudio de la cuantitatividad de las separaciones cromatográficas propuestas es preciso determinar la cantidad de ión presente en cada una de las manchas una vez efectuado el desarrollo de los cromatogramas, siguiendo el método propuesto.

En algunos casos se trabaja a partir de los extractos obtenidos según se ha indicado anteriormente, llevandolos previamente a un volumen de 25 ml , volumen considerado adecuado teniendo en cuenta el volumen que ya de por si presenta el conjunto tomado por el propio extracto y las diferentes aguas de lavados que han de efectuarse , así como el de la placa filtrante , matraz de recogida etc.

Los patrones frente a los que se realiza las medidas , se preparan en medio de ácido nítrico , igual al que presentan los extractos una vez llevados a 25 ml y en un intervalo de concentraciones que oscila alrededor de la concentración de los extractos .

En todos los casos además se realizan medidas de dos tipos de blancos , uno de ellos el constituido por los extractos obtenidos a partir de cromatogramas

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

eluidos sin muestra y otro constituido por una solución de ácido nítrico de concentración igual a la de los extractos a medir.

En los casos en los que no se trabaja a partir de los extractos sino a partir de la porción de cromatograma que contiene a un determinado ión integrante de uno de los grupos de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , las medidas se realizan por determinación directa sobre el propio trozo de tira de papel cromatográfico ,preparandose patrones de concentraciones que oscilan alrededor de la concentración que presenta la muestra objeto de estudio . Estos patrones se preparan depositando sobre un trozo de papel cromatográfico de las mismas características y dimensiones que el trozo de cromatograma en el que se encuentra el ión objeto de estudio con ayuda de una microjeringa , la cantidad de solución patrón correspondiente , secando posteriormente con corriente de aire caliente . Se realizan también determinaciones de blancos , constituidos en este caso , por una porción de papel cromatográfico de las mismas dimensiones que presenta el trozo en el que se encuentra contenido el catión objeto de estudio .

Operando de esta forma se realizan -

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ocho series de seis determinaciones individualmente elui
das , extraidas etc , para cada uno de los iones constitu
yentes del grupo objeto de estudio en cada caso , obtenien
do los resultados que se exponen a continuación para cada
uno de los grupos objeto de estudio .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Puesta en solución de los precipitados obtenidos siguiendo la marcha analítica con sulfhídrico

Partiendo de las soluciones de los cationes del grupo objeto de estudio en cada caso con una concentración respecto del catión del 1% , se procedió a la formación de los precipitados según indica la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico . Una vez obtenidos dichos precipitados se lava convenientemente y se procede a la realización de un estudio con objeto de lograr su - puesta en solución , dichos estudios se han efectuado para todos y cada uno de los grupos que forman parte de este trabajo . En los apartados posteriores , se especifica la forma mas adecuada para cada grupo en particular de lograr la puesta en solución de los precipitados obtenidos , así como el tratamiento efectuado y los reactivos necesarios para la realización de este objetivo.

Elución de muestras procedentes de la disolución de precipitados

Una vez logrados poner en solución los precipitados correspondientes a cada uno de los grupos

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Volver al índice/Tornar a l'índex

que integran la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , se llevan las soluciones a un volumen adecuado con objeto de poder utilizar estas soluciones como muestra de partida para la realización de la cromatografía ascendente sobre papel , con el eluyente y el revelador seleccionado previamente por los estudios realizados con anterioridad.

En algun caso específico es necesario el eliminar algun anión de los presentes en la solución ya que al haberse realizado el estudio de los aniones interferentes previamente para cada grupo , se conoce el - anión que puede ocasionar interferencia , por lo que se procede a la realización del estudio con objeto de eliminar dicha interferencia , estos datos quedan reflejados en los apartados posteriores , así como se hace también referencia concreta a los reactivos y tratamiento efectuado con este objeto.

Una vez obtenida la solución en condiciones de ser usada como muestra de partida para la realización de la cromatografía , se realizan las eluciones correspondientes en cada caso , así como el posterior revelado , obteniendolos resultados que se especifican a continuación en los siguientes apartados correspondientes a cada uno de los grupos objeto de estudio .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

GRUPO I (Ag (I), Pb (II), Hg (I))

Análisis cualitativo

Para la realización del análisis cualitativo de las muestras problema , se sigue el método descrito , con el cual los iones quedan identificados una vez realizado el desarrollo del cromatograma y revelado convenientemente , mediante la medida del factor de retención .

Para ello se ha realizado un estudio paralelo de reveladores y eluyentes que permitan la deteccion y separacion de los diferentes componentes del grupo I.

Estudio de reveladores

Se realiza el estudio de los reveladores correspondientes al grupo I exponiendo a continuación la forma de actuar de aquellos reactivos que se consideran de mayor interés por los resultados a los que conducen , quedando estos reflejados en la tabla I .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

IODURO POTASICO

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y pulverización con solución de ioduro potásico con agua (5 gr en 100 ml)

CROMATO POTASICO

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y pulverización con solución de cromato potásico en agua (5gr en 100 ml) .

RODIZONATO SODICO

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución acuosa de rodizonato sódico al 0'2%.

Observación : la solución de rodizonato sódico es inestable conservandose mejor a bajas temperaturas .

DIFENILCARBACIDA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución al 0'1% de difenilcarbacida en etanol del 50%.

BENCIDINA

Modo de empleo: Pulverización con solución al 0'05% de bencidina en ácido acético al 10% .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

DITIZONA

Modo de empleo: Pulverización con solución de ditizona al 0'05% en cloroformo.

A la vista de los resultados obtenidos , reflejados en la tabla I , y por todo lo expuesto anteriormente se elige como agente de revelado mas adecuado el indicado a continuación : Pulverización del cromatograma con Rodizonato sódico , poniendo de manifiesto al Pb(II) que adquiere un tono rojo-carmín muy intenso , seguida de una pulverización de Ditizona que revela a los iones Hg(I) y Ag(I) con una tonalidad anaranjada muy intensa y con la particularidad de que la mancha correspondiente a Ag(I) se va oscureciendo con el tiempo.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

T A B L A -I

REVELADORES DEL GRUPO -I

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IODURO POTASICO

CATION	COLORACION
Ag(I)	AMARILLO
Pb(II)	ROJO
Hg(I)	ROJO

CROMATO POTASICO

CATION	COLORACION
Ag(I)	ROJO
Pb(II)	AMARILLO
Hg(I)	PARDO

RODIZONATO SODICO

CATION	COLORACION
Ag(I)	PARDO
Pb(II)	ROJO
Hg(I)	----

DIFENILCARBACIDA

CATION	COLORACION
Ag(I)	PARDO
Pb(II)	----
Hg(I)	AZUL

TABLA -I (CONT.)

BENCIDINA

CATION	COLORACION
Ag(I)	PARDO
Pb(II)	AMARILLO
Hg (I)	VERDE-AMARILLENTO

DITIZONA

CATION	COLORACION
Ag(I)	ANARANJADO
Pb(II)	ROJO
Hg(I)	ANARANJADO

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Estudio de eluyentes y determinación de R_f

Con este estudio se trata de encontrar aquellos eluyentes que posibiliten la separación total de los iones integrantes del grupo I .

Para ello se ha procedido a estudiar el comportamiento de eluyentes constituidos generalmente por un disolvente orgánico , un agente complejante y un ácido.

Como consecuencia de estas experiencias se comprueba que los componentes orgánicos más adecuados son las cetonas y alcoholes de cadena corta y más concretamente la acetona y el metanol , como agente complejante se elige el EDTA en forma de sal disódica comprobandose la necesidad de su presencia sustituyendolo por agua y dando como consecuencia peores resultados ; como ácidos se comprueba que dan mejores resultados los ácidos minerales fuertes y más concretamente el ácido nítrico es el que proporciona mejores , y más adecuados.

A continuación se expone una serie de eluyentes seleccionados por su representatividad ó por dar los mejores resultados para la separación del grupo I

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ELUYENTE 1

Composición : 90'5% Agua destilada
9'5 % Acido Acético Glacial

Desarrollados los cromatogramas con este eluyente se observa que el catión Hg(I) queda en la parte alta de cromatograma , el Pb (II) en la zona media y la Ag (I) en el origen ,pero los cationes Hg(I) y Pb(II) dan colas.

ELUYENTE 2

Composición : 68% Acetona
22'7% Acido Acético Glacial
9'3% Acido Nítrico Conc.

Se observa la marcha correspondiente al catión Ag(I) situada a 1'5cm del origen , mientras que el Pb (II) y el Hg(I) permanecen en la parte alta solapados.

ELUYENTE 3

Composición 35'3% Acetona
35'3% Acido Acético Glacial
29'4% Solución Acuasa de EDTA al1%

Una vez desarrollado el cromatograma con este eluyente y revelado convenientemente ,se observa

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

que la mancha correspondiente al Hg (I) aparece en la parte alta mientras que las correspondientes a Ag (I) y Pb(II) se visualizan en la zona media.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ELUYENTE 4

Composición : 76'4% Acetona
23'6% Solución Acuosa de EDTA al 1%

Se observa la aparición de la mancha correspondiente al catión Hg(I) en la zona media del cromatograma ,quedando también en la misma zona situada la mancha correspondiente a Pb (II) , más cerca del origen aparece la correspondiente a Ag(I) .

ELUYENTE 5

Composición : 70'5% Metanol
29'5% Solución Acuosa de EDTA al 1%

Desarrollado el cromatograma con este eluyente y revelado con el revelador seleccionado , el Hg (I) aparece situado en el origen , mientras que las manchas correspondientes a los cationes Ag(I) y Pb(II) aparecen situadas a 9 y 10 cm del origen respectivamente.

ELUYENTE 6

Composición : 78% Metanol
2% Solución Acuosa de EDTA al 1%

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Las manchas correspondientes a los tres cationes que integran el grupo objeto de estudio aparecen completamente separadas y situadas a 3 cm del origen , a 6 cm y a 10 cm respectivamente , correspondiendo a los cationes Ag(I) , Pb (II) y Hg (I) en cada caso.

A la vista de los resultados expuestos para las mezclas anteriormente utilizadas como eluyentes, se observa que el que conduce a mejores resultados es el eluyente 6 , teniendo en cuenta que antes de fijar las proporciones indicadas se ha realizado el estudio de una serie de ellas para obtener las más ideneas ,por lo que el eluyente seleccionado es:

ELUYENTE ELEGIDO

Composición : 78% Metanol
20% Solución Acuosa de EDTA al 1%
2% Acido Nítrico Conc.

Con este eluyente junto al revelador seleccionado para este grupo se realiza el estudio de R_f que aparece a continuación en la tabla II , así mismo se determina la forma , tamaño y coloración de las manchas , resultando un cromatograma como el que aparece en la Fig.6 .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA II

Valores de los R_f correspondientes a los iones Ag(I) , Pb(II) y Hg(I) .

ELUYENTE : 78 % Metanol
20% Solución acuosa de EDTA al 1%
2 % Acido nítrico conc.

REVELADOR : Rodizonato sódico
Ditizona

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Ag(I)	Pb(II)	Hg (I)
0'22	0'43	0'72
0'23	0'44	0'72
0'23	0'44	0'72
0'22	0'43	0'72
0'23	0'44	0'72
0'22	0'43	0'72
0'22	0'43	0'72
0'22	0'44	0'72
0'22	0'43	0'72
0'22	0'43	0'72
Valores Medios 0'223	0'434	0'720
Desviacion estandard		
$\lesssim$ 0'01	$\lesssim$ 0'01	$\lesssim$ 0'01

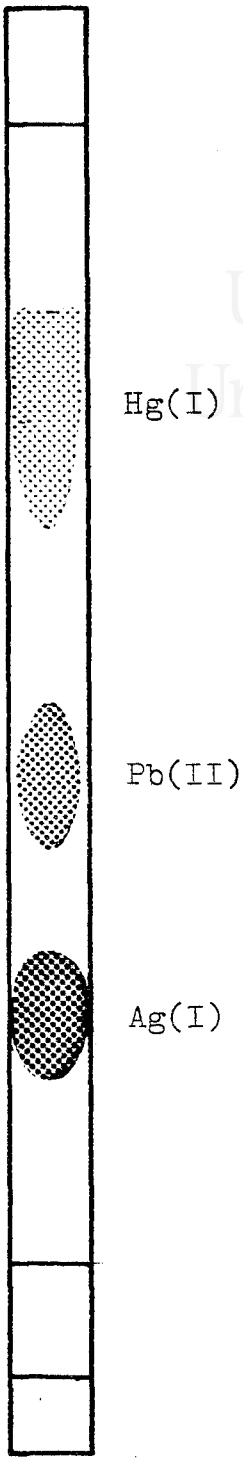


FIGURA -6

CROMATOGRAMA DEL GRUPO -I

ELUYENTE : 78% Metanol
20% Solución Acuosa de EDTA al 1%
2% Acido Nítrico Conc.

REVELADOR : Rodizonato Sódico
Ditizona

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia en la variación en la concentración de EDTA en los valores de los R_f

La presencia en el eluyente de solución acuosa de EDTA en forma de sal disódica y un ácido de manera simultánea , se hace totalmente imprescindible ya que , tal y como puede apreciarse en la figura (7) ,si se disminuye la concentración de la solución acuosa del agente complejante hasta llegar a cero , la mancha del mercurio aumenta su tamaño hasta el punto de que , cuando la solución del complejante se sustituye por agua , la mancha del plomo queda superpuesta a la estela del mercurio, pudiendo apreciarse también un ligero aumento de tamaño de las demás manchas aunque no en forma tan notable como en el caso del mercurio , a la vez que se observa también un ligero descenso de los valores de R_f correspondientes a todos los cationes.

Una explicación al fenómeno indicado anteriormente está justificada por el hecho de que el Hg (I) se oxida a Hg (II) por acción del ácido nítrico en presencia del agente complejante (dada la gran estabilidad del complejo HgY^{-2}, ya que éste se forma incluso en medio ácido) con lo que la forma predominante es el complejo HgY^{-2} , mientras que en ausencia del agente complejante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

predominan especies catiónicas (mezclas de Hg (I) yHg(II)). Para Ag(I) y Pb(II) , los complejos no son estables en el margen de acidez dado por el eluyente empleado .

Con objeto de justificar experimentalmente lo expuesto con anterioridad ,se ha procedido a realizar el desarrollo cromatográfico de una muestra constituida por una mezcla de Hg (I) y Hg(II) .Una vez realizada la elución y el correspondiente revelado de la tira cromatográfica , se ha podido observar el hecho de que únicamente se ha obtenido una mancha ,cuyo R_f corresponde al mismo valor que el obtenido para los desarrollos realizados para el mercurio del grupo I ,tal y como puede comprobarse en la fig.(8) ,lo que corrobora el razonamiento expuesto.

Límites de aplicación

Se han depositado como muestras diferentes cantidades de la solución de los cationes integrantes del grupo I procediendo a su desarrollo con el eluyente seleccionado y revelándolos con posterioridad con el agente revelador elegido para este grupo.

Se considera como límite inferior para cada uno de los elementos integrantes del grupo I, aquella

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

cantidad de catión depositada para la cual, una vez efectuado el correspondiente desarrollo y revelado, éste deja de visualizarse. El estudio ha sido realizado para todos y cada uno de los cationes integrantes del grupo I, observándose los resultados que aparecen en la tabla III.

Como límite superior se ha considerado aquella cantidad de catión contenida en la solución de cationes del grupo I, tal que una vez efectuado el desarrollo y el revelado correspondiente, impide el ver con toda claridad la frontera entre dos manchas consecutivas observandose los resultados obtenidos en la tabla III.

Influencia de aniones

Para realizar este estudio se preparan una serie de tiras donde se deposita como muestra - mezclas constituidas por 1 ml de la solución de cationes del grupo I (Sol. de 10 mg /ml) a la que se añaden para efectuar diferentes desarrollos, 100 μg de cada uno de los aniones que pueda pensarse que constituyen interferencia. De esta forma se realizan eluciones con aniones tales como : fosfato, oxalato, fluoruro, tartato, citrato y borato.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Una vez efectuado el desarrollo y posterior revelado de las tiras cromatográficas se puede comprobar experimentalmente que la presencia de estos aniones no afecta de forma sensible a los resultados obtenidos salvo en el caso del anión oxalato , que afecta a la mancha correspondiente al mercurio dándole una forma más alargada , llegando incluso con su borde inferior a superponerse a la parte mas alta de la mancha correspondiente al plomo , dejando de presentarse esta interferencia cuando la cantidad de anión oxalato depositada junto a la muestra es inferior a 2 µg , quedando reflejados los resultados obtenidos en la figura (9) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

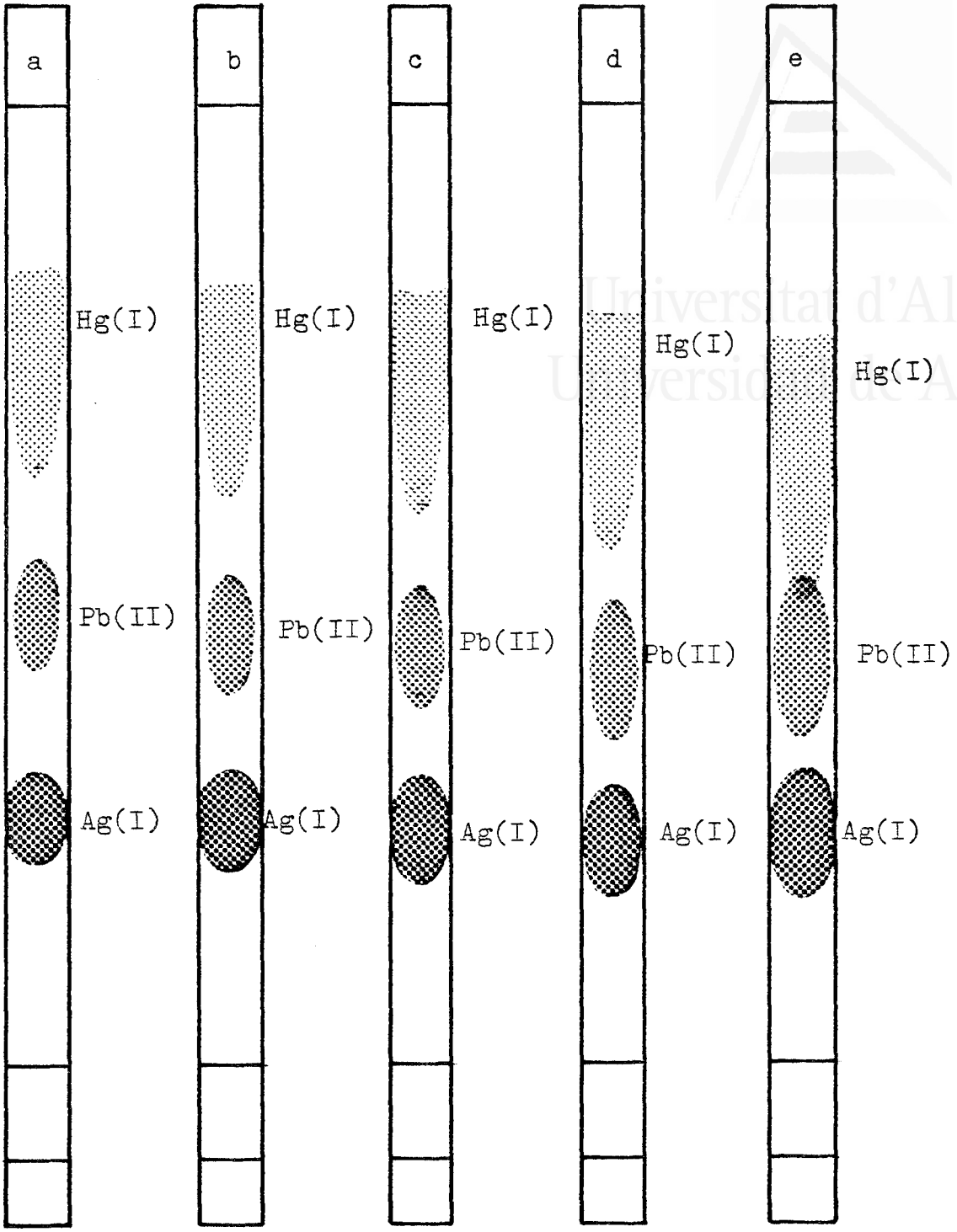


FIGURA -7

INFLUENCIA DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE EDTA

REVELADOR : Rodizonato Sódico

Ditizona

ELUYENTE : 78% Metanol

2% Acido Nítrico Conc.

20% Sol.Ac. de EDTA

a) 1% , b) 0'75% , c) 0'5% , d)0'25% e) 0'00%

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

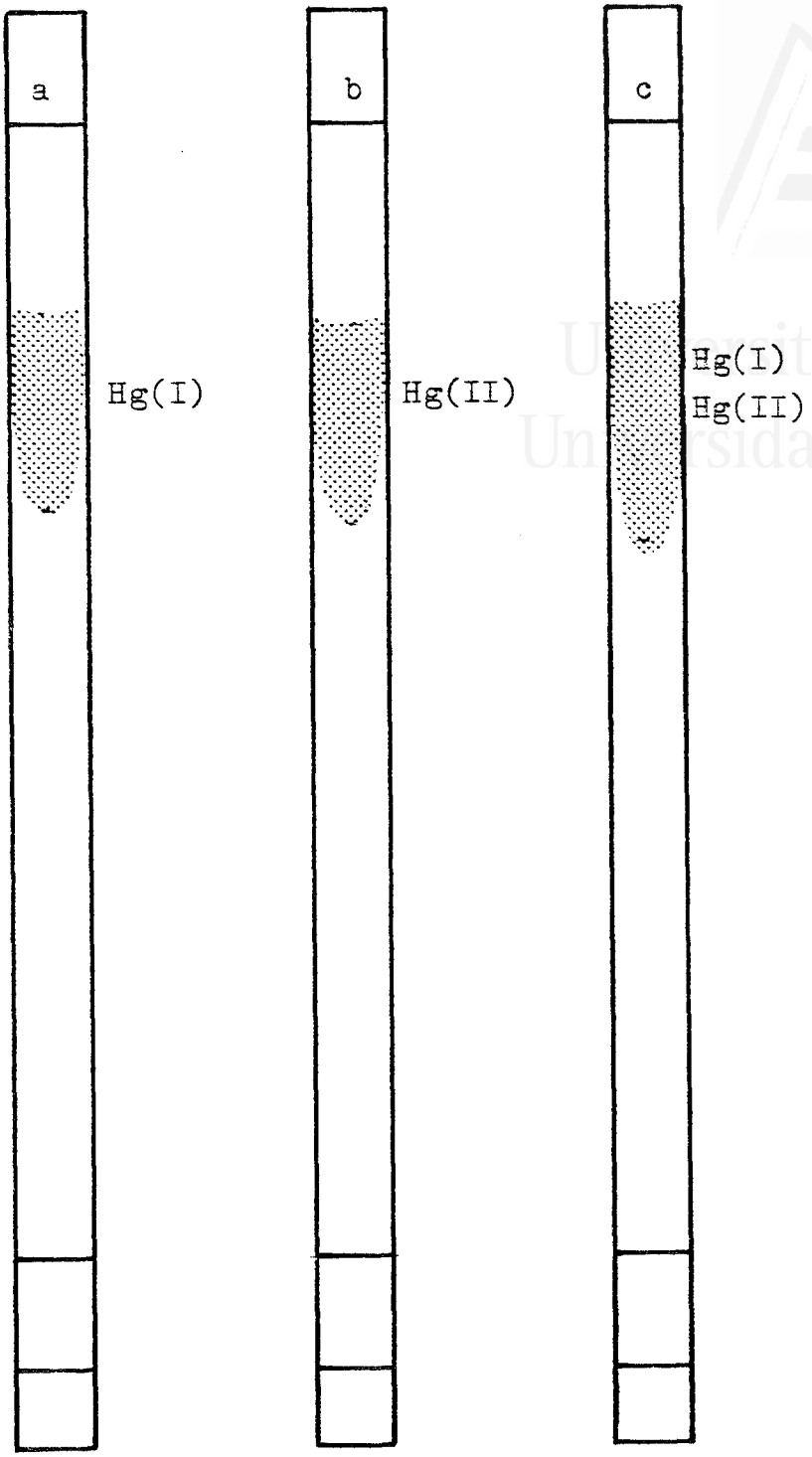


FIGURA -8

COMPROBACION CROMATOGRAFICA RELATIVA AL MERCURIO (I)

ELUYENTE : 78% Metanol

2% Acido nítrico

20% Solución acuosa de EDTA al 1%

REVELADOR: Ditizona

MUESTRA: a) 25 µg de Hg(I)
b) 25 µg de Hg(II)
c) 25 µg de Hg(I)
25 µg de Hg(II)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA -III

LIMITES DE APLICACION CORRESPONDIENTES AL GRUPO I

CATION	LIMITE INFERIOR (µg)
Ag (I)	0'1
Pb(II)	4
Hg(I)	0'1

CATION	LIMITE SUPERIOR (µg)
Hg(I) - Pb(II)	120
Pb(II) - Ag(I)	150

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

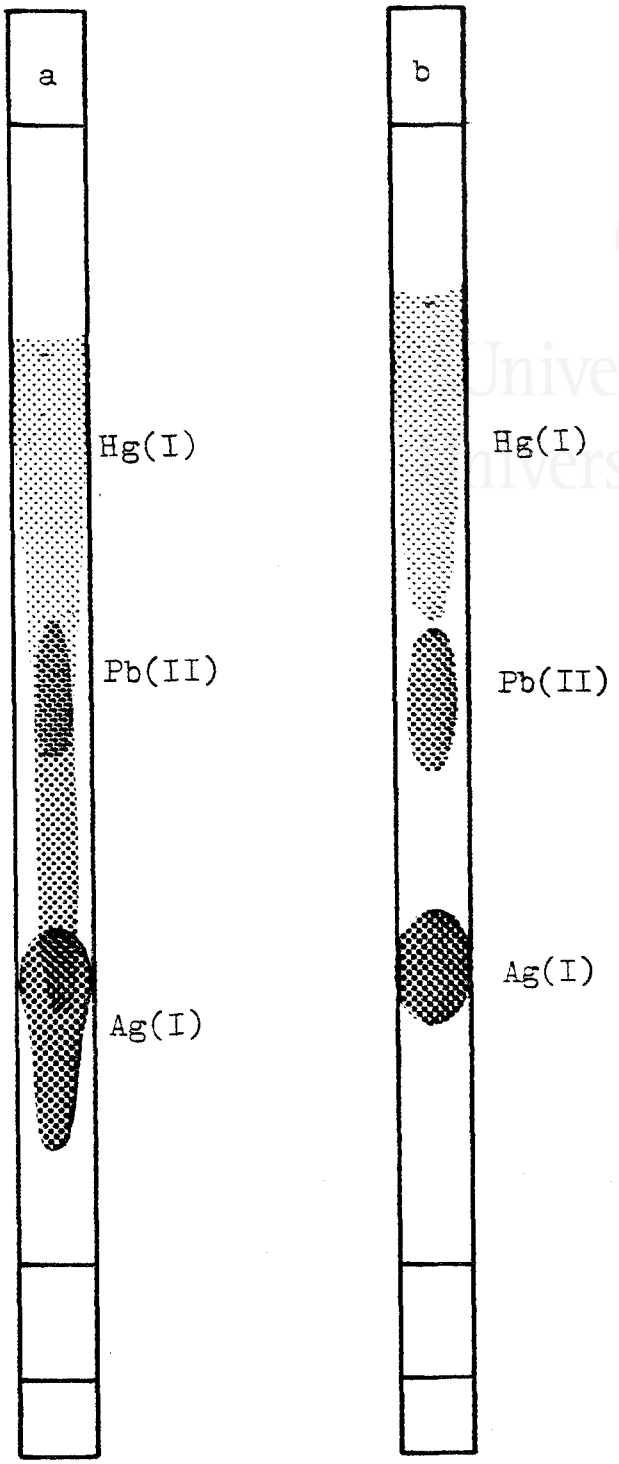


FIGURA - 9

INTERFERENCIA PROVOCADA POR EL ION OXALATO

ELUYENTE: 78% Metanol

2% Acido nítrico conc.

20% Solución acuosa de EDTA al 1%

REVELADOR : Rodizonato sódico

Ditizona

MUESTRA: Grupo I 10 µg

Ión oxalato a) 100 µg b) 2 µg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuantitatividad de las separaciones

En este apartado se realiza el estudio de la técnica espectroscópica más adecuada para cada uno de los cationes que integran el grupo I , comprobando que en el caso de los cationes Ag(I) y Pb (II) es aplicable la espectrofotometría de absorción atómica , mientras que para el catión Hg (I) esta técnica no es adecuada, debido a que el orden de concentración de que se dispone en la muestra de este catión (del orden de 1 ppm) esta muy por debajo del límite de detección del espectrofotómetro (del orden de 300 ppm) , por lo que es necesario para determinar la concentración de Hg (I) , usar la -- técnica espectroscópica de fluorescencia de rayos-X.

Las determinaciones de los iones Ag(I) y Pb(II) se realizan a partir de los extractos obtenidos al poner en solución una determinada mancha del cromatograma del grupo I correspondiente a alguno de los cationes mencionados , realizándose paralelamente las curvas de calibrado con patrones de concentraciones similares a la de las muestras.

En el caso del catión Hg (I), la determinación se realiza en forma directa sobre el propio trozo

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

de cromatograma correspondiente al grupo I que contiene a dicho catión , construyéndose también la curva de calibrado con patrones que contienen cantidades similares a las presentes en la muestra del catión objeto de estudio.

En todos los casos se realizan ocho series de 6 determinaciones , independientes cada una de ellas , es decir que para cada uno de los elementos se realizan en total cuarenta y ocho determinaciones.

Los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos expuestos en la parte experimental de este trabajo son los que figuran en las tablas IV , V y VI construidas para cada uno de los elementos .La tabla VII refleja el resumen de los resultados obtenidos para el grupo I.

De los resultados obtenidos puede concluirse que las separaciones son cuantitativas dentro de los límites impuestos por la precisión de los métodos de determinación utilizados.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - IV

DETERMINACION DE CATION Ag(I) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p . p . m .)	Lecturas
0,4	10,0
0,6	18,0
0,8	26,0
1,0	34,0
1,2	41,5

Ec. recta $y = 39{,}50\ x - 5{,}70$

$V_{estandard} = 30{,}5$

p.p.m. $_{estandard} = 0{,}90$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=44,64 x + 0,93	44	0,96
2	y=43,36 x - 0,73	40	0,94
3	y=43,36 x - 1,73	36	0,87
4	y=53,86 x + 0,97	50	0,91
5	y=54,29 x - 0,14	48	0,89
6	y=60,29 x + 2,26	60	0,96
7	y=33,50 x - 0,30	32	0,96
8	y=33,25 x + 0,30	31	0,92

media = 0,93 p.p.m.

s = $\pm$ 0,03 p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - V

DETERMINACION DE CATION Pb (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	39,5
0,6	50,0
0,8	58,5
1,0	67,5
1,2	76,0
1,6	93,5

Ec. recta $y = 44,54\ x + 22,6$

$V_{estandard} = 67,14$

$p.p.m._{estandard} = 1,00$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=38,63 x + 5,57	44	0,99
2	y=38,59 x + 6,52	45	1,00
3	y=38,16 x + 8,17	46	0,99
4	y=37,75 x + 9,35	47	1,00
5	y=44,64 x + 18,50	63	1,00
6	y=44,36 x + 19,35	64	1,01
7	y=43,82 x + 20,60	65	1,01
8	y=44,25 x + 21,45	66	1,01

media = 1,00 p.p.m.

s = ± 0,01 p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - VI

DETERMINACION DE CATION Hg(I) POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
15,0	9568
20,0	10199
25,0	10822
30,0	11473
35,0	12101
40,0	12735

Ec . recta $y = 126,8\ x + 7663$

$V_{estandard} = 11817$

$\mu g_{estandard} = 32,8$

SERIE	EC . RECTA	V_m	µg
1	y=126,8 x + 7663,0	11846	33,0
2	y=126,8 x + 7663,0	11792	32,6
3	y=118,3 x + 7913,5	11804	32,9
4	y=118,3 x + 7913,5	11741	32,4
5	y= " "	11743	32,3
6	y= " "	11829	33,1
7	y= " "	11817	33,0
8	y= " "	11755	32,5

media = 32,7 µg

s = ± 0,3 µg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TABLA - VII

R E S U M E N D E L G R U P O - I

ION	PUESTO (µg)	HALLADO(µg)	RECUPERADO (%)	METODO
Ag(I)	22,8	23,3 ±0,8	102,2 ± 3,4	A . A
Pb(II)	25,0	25,0 ±0,3	100,0 ± 1,2	A . A
Hg(I)	32,8	32,7 ±0,3	99,9 ± 0,9	F . RAYOS-X

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Puesta en solución de los precipitados del grupo I

Partiendo de 4 ml de solución de los cationes integrantes del grupo I con una concentración - del 1% y preparada a partir de los nitratos de los cationes , se realiza la precipitación de éstos con ácido -- clorhídrico , siguiendo el esquema dado por la marcha analítica.Una vez precipitados los cationes en forma de cloruros , se lavan convenientemente y se realiza el estudio correspondiente encaminado a lograr la puesta en solución de estos precipitados ,determinándose que la forma más adecuada es añadir a los precipitados 2 ml de solución saturada de dicromato potásico en ácido sulfúrico concentrado y efectuar un tratamiento de calefacción ligero , lográndose de esta forma cubrir el objetivo propuesto .

La solución obtenida en esta forma , no es válida para ser tomada como muestra de partida del proceso cromatográfico ,debido a la acidez que presenta, por lo que es preciso rebajar ésta , lográndose esto último añadiendo a la solución obtenida anteriormente , solución de hidróxido sódico , hasta alcanzar un pH de 4.

De esta forma la solución obtenida está en condiciones de ser utilizada para el proceso cromatográfico como muestra de partida.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuando se llevan a cabo desarrollos cromatográficos a partir de muestras procedentes de la disolución de los precipitados de cloruros, se observa que los resultados obtenidos son diferentes de los que se tienen cuando se utilizan muestras con los cationes en forma de nitratos, tal y como se aprecia en la figura 10.

La diferencia observada consiste en la posición de la mancha correspondiente al Pb (II), - que aparece en el lugar donde se deposita la muestra. Este hecho puede justificarse teniendo en cuenta que el reactivo utilizado para la puesta en solución del precipitado contiene ácido sulfúrico concentrado, lo que provocará la precipitación del Pb (II) en forma de sulfato insoluble en el eluyente utilizado, por lo que no modificará su posición durante el desarrollo cromatográfico.

Con objeto de comprobar experimentalmente el fenómeno observado, se usan como eluyentes soluviones capaces de lograr la disolución del sulfato de plomo como son : solución de acetato amónico-amoniaco y solución de hidróxido sódico.

La forma práctica de realizar la comprobación experimental consiste en llevar a cabo diver-

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

sos desarrollos cromatográficos con el eluyente seleccionado para el grupo I, seguidos de un tratamiento de secado de los cromatogramas con objeto de eliminar por ---- completo los restos del eluyente que pudieran quedar -- impregnando la fibra del papel cromatográfico utilizado, procediendo con posterioridad a una nueva cromatografía utilizando como eluyente una solución de acetato amónico amoniaco. De la misma forma que la expuesta anteriormente se trata otra serie de muestras, si bien el segundo desarrollo cromatográfico se lleva a cabo con una solución de hidróxido sódico. También se efectuan otra serie de desarrollos, utilizando en uno de los casos como eluyente acetato amónico-amoniaco y en otro caso hidróxido sódico. En todos los casos se revelan los cromatogramas previo se-cado de los mismos, con el agente revelador seleccionado para este grupo, pudiendo comprobarse en todos los casos un desplazamiento más o menos acusado de la mancha correspondiente al Pb (II), siendo tanto más acusado cuando mayor es la concentración del segundo eluyente (acetato amónico-amoniaco o hidróxido sódico), lo que confirma el razonamiento anteriormente expuesto relativo a la formación del sulfato de plomo, al poner en solución los precipitados del grupo I por tratamiento de estos con ácido sulfúrico concentrado.

Los resultados obtenidos pueden obser

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

varse en las figuras (11) y (12).

Por otra parte y además de introducir el ácido sulfúrico para lograr la puesta en solución de los precipitados, se ha utilizado dicromato potasico por lo que es preciso comprobar la posición de este en el cromatograma. A tal efecto se realizan una serie de desarrollos cromatográficos con el eluyente seleccionado para el grupo I y se utiliza como revelador una solución etanólica saturada de alizarina, que es capaz de poner de manifiesto la posición del dicromato en el cromatograma, determinandose que este queda situado en la parte alta del cromatograma, así como que durante el tiempo de desarrollo cromatográfico avanza con el frente del eluyente, por lo que no provoca ningún tipo de interferencia al no quedar solapada su mancha con la correspondiente al Hg (I), que es la que queda situada mas alta de los componentes del grupo I, como puede observarse en la figura (13).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

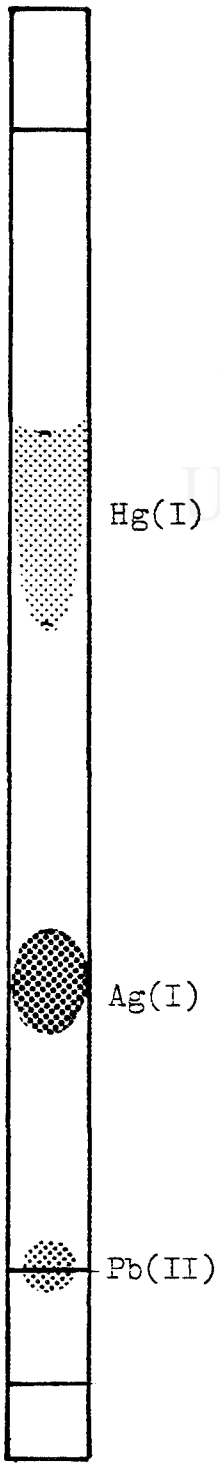


FIGURA - 10

CROMATOGRAMA DEL GRUPO I

ELUYENTE : 78% Metanol

2% Acido nítrico conc.

20 % Sol EDTA al 1% en peso

REVELADOR: Rodizonato sódico

Ditizona

MUESTRA: 25 µg de los cationes del grupo I ,previamente precipitados como cloruros y puestos en solución con ácido sulfúrico y dicromato potásico .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

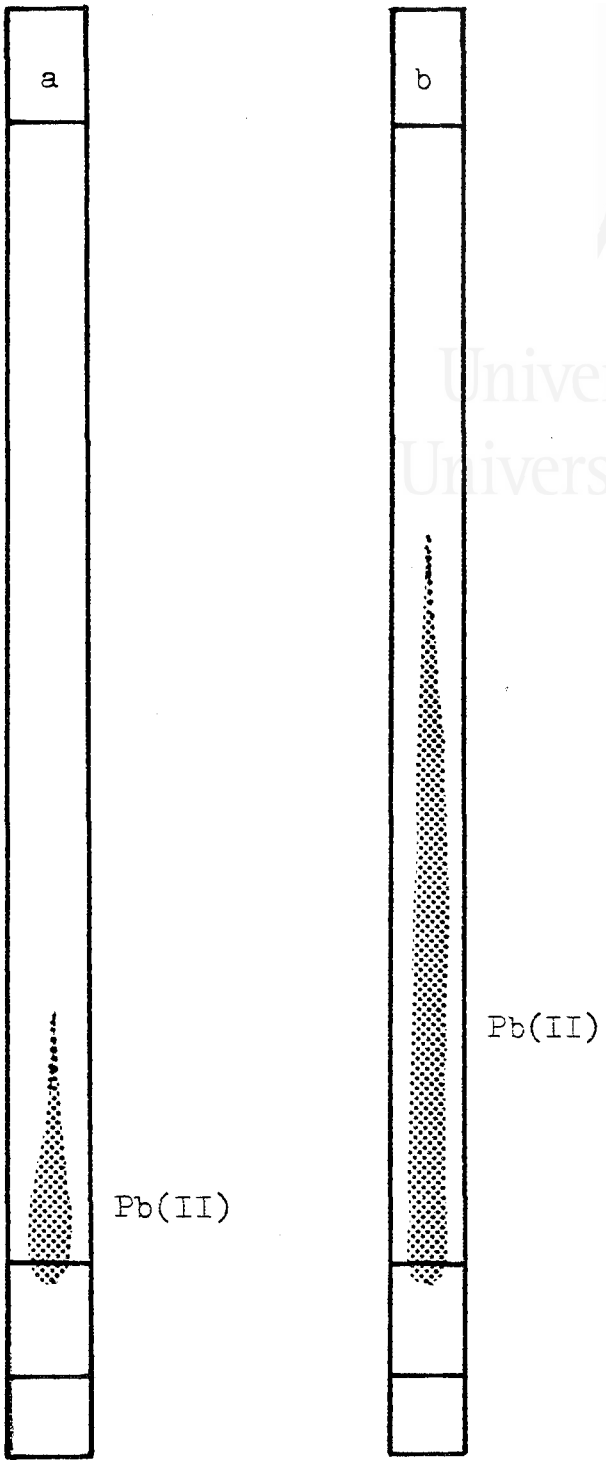


FIGURA-11

CROMATOGRAFIAS DOBLES DE Pb(II)

REVELADOR: Rodizonato Sódico

MUESTRA: 25 µg de Pb(II) , previamente precipitado en forma de cloruro y puesto en solución con ácido sulfúrico y dicromato potásico.

ELUYENTE: 1er) 78% Metanol
2% Acido nítrico conc.
20% Solución acuosa de EDTA al 1%

2º) a) Acetato amónico-amoniaco(1M)
b) Hidróxido sódico (1M)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

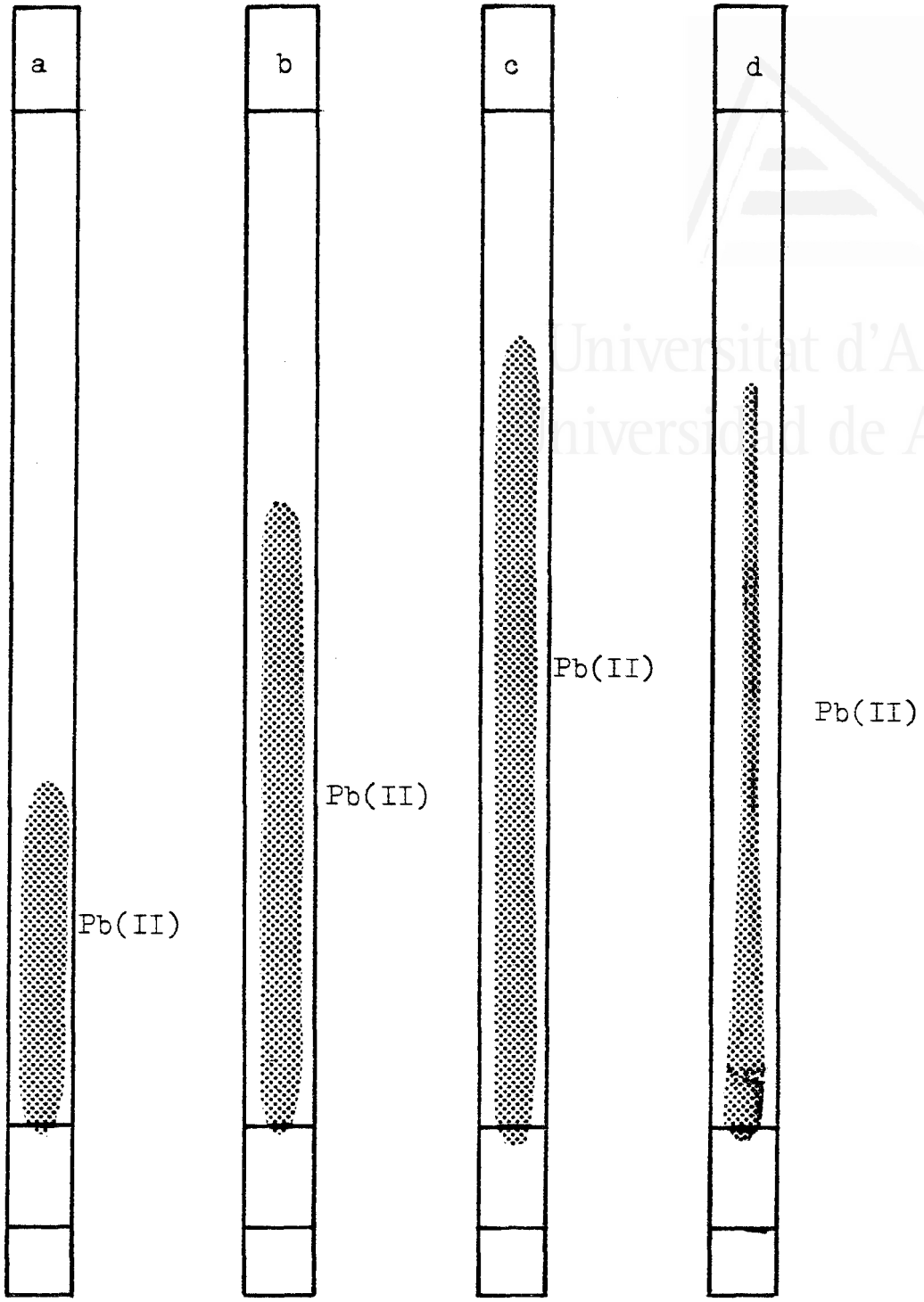


FIGURA - 12

CROMATOGRAFIAS DE Pb (II)

REVELADOR : Rodizonato Sódico

MUESTRA : 25 µg de plomo (II) , previamente precipitado como cloruro y puesto en solución con ácido sulfúrico y dicromato potásico.

ELUYENTE : ACETATO AMONICO-AMONIACO
a) 1M, b) 2M , c) 3M
HIDROXIDO SODICO
d) 1M

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

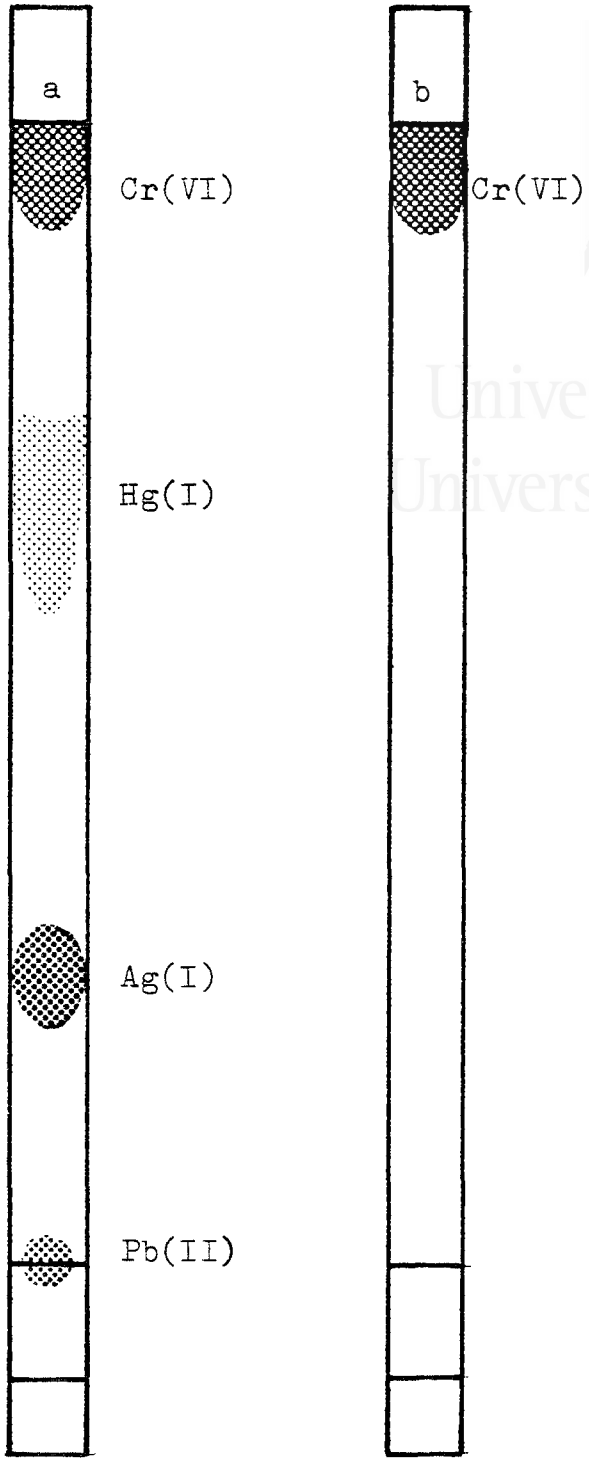


FIGURA -13

COMPROBACION DE LA SITUACION CROMATOGRAFICA DEL DICROMATO POTASICO

ELUYENTE: 78% Metanol
2% Acido Nítrico conc.
20% Solución acuosa de EDTA al 1%

MUESTRA: 25 µg de los cationes del grupo I previamente precipitados como cloruros y puestos en solución efectuando el tratamiento adecuado con ácido sulfúrico y dicromato potásico.

a) REVELADOR : Alizarina - Rodizonato sódico - Ditizona

b) REVELADOR: Alizarina

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

GRUPO II a (Hg (II), Bi (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II))

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Análisis cualitativo

Para la realización del análisis cualitativo de las muestras correspondientes al grupo II a integrado por los iones Hg (II), Bi (III), Cu (II), --- Cd (II) y Pb (II), se sigue el esquema propuesto en la parte experimental, quedando identificados cada uno de los iones del grupo por la medida de R_f así como por el tamaño, forma y coloración de las manchas que aparecen en el cromatograma despues del revelado, para ello es necesaria la realización de un estudio paralelo de eluyentes y reveladores.

Estudio de reveladores

Para realizar el estudio de reveladores correspondiente al grupo II a se realizan diferentes pruebas experimentales con los diferentes reveladores que se proponen en la bibliografía para este - tipo de iones, así como también se ensayan experimentalmente los resultados de otro tipo distinto de agentes de revelado, considerados de carácter general para ser eficaces al ser utilizados para el revelado de cationes.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

A continuación se exponen aquellos agentes de revelado que han dado mejores resultados como puede observarse en la tabla VIII .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VERDE DE MALAQUITA

Modo de empleo: Pulverización con solución acuosa de verde de malaquita al 0'0025% .

DITIZONA

Modo de empleo:Pulverización con solución de ditizona al 0'05% en cloroformo.

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y pulverización con solución de ditizona al 0'05% en cloroformo .

DIFENILCARBACIDA

Modo de empleo: Pulverización con solución etanólica de difenilcarbacida al 1%.

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de difenilcarbacida al 1% .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

DIFENILCARBAZONA

Modo de empleo : Pulverización con solución etanólica de difenilcarbazona al 0'1%.

A la vista de los resultados experimentales , existen varios agentes de revelado que resultan adecuados , teniendo en cuenta que el orden de distribución en la tira cromatográfica de los cationes es : Hg(II) , Bi(III) Cu(II) , Cd(II) y Pb(II), se elige un revelador tal que de coloración diferente con cationes consecutivos de forma que los límites puedan ser visualizados con mayor comodidad.

Por estas razones puede ser empleado - como revelador la ditizona , la difenilcarbacida o la difenilcarbazona.

Como revelador más adecuado para el grupo IIa se elige la ditizona por ser una solución clorofórmica y ser capaz por tanto de facilitar el secado de las tiras una vez efectuado el revelado de las mismas.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA

TABLA VIII

REVELADORES DEL GRUPO IIa

VERDE DE MALAQUITA

CATION	COLORACION
Hg(II)	VERDE
Bi(III)	AMARILLO
Cu(II)	VERDE
Cd(II)	VERDE
Pb(II)	VERDE

DITIZONA

CATION	COLORACION
Hg(II)	ANARANJADO
Bi(III)	ROSA
Cu(II)	PARDO
Cd(II)	MARILLO
Pb(II)	ROSA

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y DITIZONA

CATION	COLORACION
Hg(II)	PURPURA
Bi(III)	ROSA-PARDO
Cu(II)	AZUL
Cd(II)	ROSA
Pb(II)	ROSA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA VIII (CONT.)

DIFENILCARBACIDA

CATION	COLORACION
Hg(II)	AZUL
Bi(III)	ROSA CLARO
Cu(II)	AZUL INTENSO
Cd(II)	ROSA INTENSO
Pb(II)	ROSA

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y DIFENILCARBAZIDA

CATION	COLORACION
Hg(II)	AZUL
Bi(III)	ROSA CLARO
Cu(II)	VERDE
Cd(II)	ROJO CARMIN
Pb(II)	ROSA

DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Hg(II)	PURPURA
Bi(III)	ROSA
Cu(II)	VERDE
Cd(II)	AZUL
Pb(II)	ROSA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Estudio de eluyentes y determinación de R_f

En este apartado se trata de realizar el estudio de eluyentes que posibilite la máxima separación entre los cationes integrantes del grupo IIa , empleando el sistema descrito en la parte experimental .

Para ello se procede a realizar el estudio con eluyentes constituidos por mezclas de un disolvente orgánico , agua o un agente complejante y un ácido .

Como punto de partida para la elección de eluyentes se toma la información dada en la bibliografía referente a este grupo y realizandose también el estudio de otra serie de eluyentes que se consideran adecuados por su composición y polaridad .

Como consecuencia de estas experiencias se comprueba que los resultados mejores los daban aquellos eluyentes que como componente mayoritario tienen un alcohol del tipo propanol o butanol, así como también la acetona , pero acompañada esta última de otro compuesto de baja polaridad como el tetracloruro de carbono.

En cuanto a los ácidos utilizados,

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

se ha comprobado que la eficacia del eluyente es mayor cuando contiene ácidos relativamente débiles, así, los más adecuados resultan ser el acético y el propiónico.

A continuación se expone una selección de eluyentes utilizados, representativa de las experiencias realizadas para lograr la separación del grupo IIa.

ELUYENTE 1

Composición : 60% Butanol
20% Agua
20% Acido propiónico

En la parte alta de la tira aparece una gran estela formada por el Hg (II) , en la zona media aparece una mancha correspondiente al Bi(III) bastante recogida , quedando en la zona baja de la tira unidos el Cu(II) ,Cd(II) Pb(II).

ELUYENTE 2

Composición : 65% Butanol
15% Agua
20% Acido acético glacial

El Hg(II) da una estela en la parte mas alta de la tira por bajo de la cual , aparece una mancha recogida de Bi(III) , por debajo de este en la zona baja de la tira aparece el Cu(II), Cd(II) y el Pb(II). Este eluyente es perfectamente válido para análisis cualitativo porque permite visualizar todos los cationes integrantes de la muestra.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ELUYENTE 3

Composición : 65% Propanol
15% Agua
20% Acido acético glacial

El Hg(II) aparece a los 9'5 cm del origen , el Bi(II) a 8cm, el Cu(II) a 6 cm y el Cd(II) a 5'5cm estando todas estas manchas unidas , aunque se pueden visualizar perfectamente . El Pb(II) esta separado del resto de los cationes del grupo , apareciendo a 3'5 cm del origen . Este eluyente es perfectamente adecuado para análisis cualitativos .

ELUYENTE 4

Composición: 50% Acetona
20% Agua
30% Acido propiónico

El Hg(II) aparece en la parte alta de la tira ,por bajo de este aparece el Bi(II) bien separado en la zona media de la tira aparecen unidos Cu(II) , Cd(II) y Pb(II) , aunque se visualizan todos perfectamente ,por lo que este eluyente es válido también para análisis cualitativos .

ELUYENTE 5

Composición: 55% Acetona
2% Tetracloruro de carbono
20% Agua
23% Acido propiónico

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

En la zona inferior de la tira aparece la mancha correspondiente al Pb (II) , por encima aparecen las manchas de Cd(II) y Cu(II) , por encima de ellas aparece el Bi(II) y en la parte alta el Hg(II) . Este eluyente deja unidos al Cu(II) y Cd(II) ,pero debido al poco desarrollo que tiene la tira (15 cm) y teniendo en cuenta que este grupo contiene cinco cationes se puede aceptar como eluyente válido para este trabajo.

ELUYENTE 6

Composición : 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

El Hg(II) es el que aparece más alto distando 12 cm del origen , Bi(III) queda situado a 8'7 cm del origen , el Cu(II) a 6'2 cm , el Cd(II) a 5'7 cm mientras que el Pb(II) aparece a 3'7 cm del origen . Este eluyente es más efectivo que el anteriormente expuesto,puesto que separa con más margen los cationes correspondientes al grupo IIa.

A la vista de los resultados expuestos para la mezclas utilizadas como eluyentes , el que conduce a mejores resultados es el eluyente 6 que contiene como compuesto orgánico una mezcla de acetona y tetracloruro de --

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

carbono , también posee agua y como ácido contiene ácido acético glacial . Con estos compuestos se realizan diversas pruebas experimentales , variando las proporciones de ellos, llegando a la conclusión de que la mezcla que resulta más adecuada es la formada por:

ELUYENTE ELEGIDO

Composicon : 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

Con este eluyente se realizan diversos desarrollos de tiras cromatográficas , correspondientes al grupo IIa , siendo reveladas con posterioridad con el agente revelador elegido. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la tabla IX , así como también se determina la forma , tamaño y coloración de las manchas ,dando un cromatograma como el que aparece en la figura (14).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA IX

VALORES DE LOS R_f CORRESPONDIENTES A LOS IONES Hg(II), Bi(III) Cu(II), Cd(II) y Pb(II).

ELUYENTE: 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido Acético Glacial

REVELADOR : Ditizona

Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)	Bi(III)	Hg(II)
0'25	0'35	0'40	0'55	0'79
0'27	0'39	0'43	0'58	0'79
0'26	0'37	0'41	0'57	0'79
0'27	0'39	0'42	0'57	0'79
0'25	0'38	0'41	0'57	0'79
0'26	0'39	0'41	0'58	0'79
0'27	0'39	0'42	0'59	0'81
0'26	0'38	0'41	0'57	0'78
0'27	0'39	0'42	0'57	0'78
0'27	0'39	0'41	0'57	0'78
Valores medios 0'263	0'38	0'414	0'57	0'789
Desviacion estandard				
$< 0'01$	0'01	$< 0'01$	0'01	$< 0'01$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

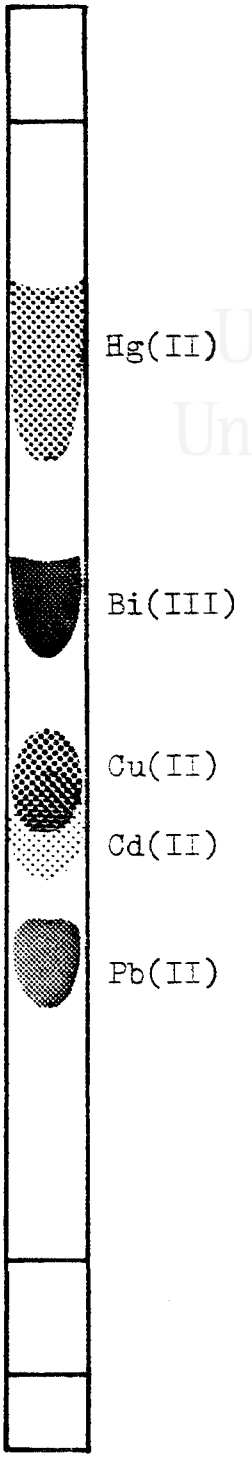


FIGURA -14

CROMATOGRAMA DEL GRUPO IIa

ELUYENTE: 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

REVELADOR: Ditizona

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Límites de aplicación

Se han depositado como muestras, diferentes cantidades de la mezcla de cationes integrantes del grupo IIa , eluyéndolos con el eluyente elegido para este grupo y efectuando su posterior revelado con el agente revelador seleccionado.

Como límite inferior para cada uno de los elementos integrantes del grupo IIa se considera aquella cantidad de catión depositada para la cual , efectuado el desarrollo cromatográfico y el posterior revelado ,no se visualiza éste con claridad . Este estudio dió los resultados que aparecen reflejados en la tabla X .

Como límite superior se considera aquella cantidad de muestra depositada ,para la cual ,una vez efectuados el correspondiente desarrollo y revelado , no permite visualizar con claridad la frontera entre dos manchas consecutivas.

Los resultados de este estudio aparecen reflejados en la tabla X .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - X

LIMITES DE APLICACION CORRESPONDIENTES AL GRUPO II a

CATION	LIMITE INFERIOR (µg)
Hg(II)	0,1
Bi(III)	1,0
Cu(II)	0,1
Cd(II)	2,0
Pb(II)	2,0

CATION	LIMITE SUPERIOR (µg)
Pb(II)-Cd(II)-Cu(II)-Bi(III)	40,0
Bi(III)-Hg(II)	80,0

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de aniones

Para realizar este estudio se preparan una serie de tiras en las que se deposita como muestra una mezcla constituida por 1 µl de la solución de cationes del grupo IIa (solución de 10 mg/ml) a la que se añaden por separado , 100 µg de cada uno de los aniones que se considera puedan provocar algun tipo de interferencias con el citado grupo. De esta forma se efectuan eluciones con aniones : cloruro , EDTA , fosfato , oxalato , tartrato , citrato , fluoruro ,perclorato y borato.

Una vez efectuado el desarrollo y posterior revelado de las tiras cromatográficas , puede comprobarse en que forma afecta al proceso cromatográfico la -- presencia de estos aniones junto a los cationes integrantes del grupo IIa . A continuación se exponen los resultados obtenidos para cada uno de los iones estudiados .

PERCLORATO

La presencia de anión perclorato en la muestra extiende un poco las manchas , siendo la más afectada la correspondiente a Bi(III) , manteniendose los mismos valores de R_f .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

FLUORURO

La presencia de anión fluoruro afecta a la cromatografía , ya que se ha comprobado que la mancha correspondiente Hg(II) mantiene su R_f , pero se encuentra seguida de la correspondiente a Cu(II) , dando una estela hasta el origen en donde se encuentra el resto de los cationes de este grupo . Este efecto desaparece a concentraciones inferiores a 20 µg de anión fluoruro .

FOSFATO

Las manchas correspondientes a todos los cationes mantienen sus valores de R_f sin bien aparecen algo mas extendidas.

TARTRATO

La mancha correspondiente a Hg(II) mantiene su valor de R_f , pero a partir de esta mancha y hasta el origen aparecen el resto de los cationes del grupo, incluidos en una estela. Este efecto provocado por la presencia de anión tartrato junto con los cationes del grupo IIa, desaparece cuando la concentración de ión tartrato es inferior 20 µg .

CLORURO

Las manchas correspondientes al Hg(II) y al Bi(III) aparecen algo mas extendidas aunque mantienen

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

sus valores de R_f . El Cu(II) aparece muy extendido sobre el cromatograma solapandose el borde superior de su mancha con la correspondiente al Bi(III) , y su borde inferior solapado con la mancha correspondiente al Cd(II) solapandose esta también en parte con la mancha correspondiente al Pb (II) , teniendo esta última su borde inferior situado en el origen. Esta interferencia desaparece para concentraciones de cloruro inferiores a 10 µg .

BORATO

Todas las manchas en general se extienden un poco sobre el cromatograma , aunque manteniendo sus valores de R_f.

CITRATO

La presencia de citrato en la muestra afecta al Hg(II) aumentando su tamaño ,apareciendo detrás de este una estela que se extiende hasta casi en origen -- donde se encuentran el resto de los elementos del grupo IIa. Este efecto deja de presentarse para concentraciones de citrato inferiores a 20 µg .

OXALATO

La presencia de oxalato en la muestra a cromatografiar hace que la mancha correspondiente al Hg (II) se mantega con su R_f , pero se encuentra seguida de una

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

estela hasta el origen donde se encuentran incluidos el resto de los cationes del grupo objeto de estudio , desapa reciendo este efecto a concentraciones de oxalato inferiores a 20 µg .

EDTA

El Hg(II) presenta una mancha algo mas extendida . Con una cierta separación aparecen hasta - casi el origen el resto de los cationes del grupo IIa , de sapareciendo el efecto provocado cuando la concentración de la sal disódica del EDTA es inferior a 20 µg .

Todos los resultados obtenidos en este estudio , pueden observarse en las figuras (15) ,(16), (17) (18), (19) ,(20) y (21) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

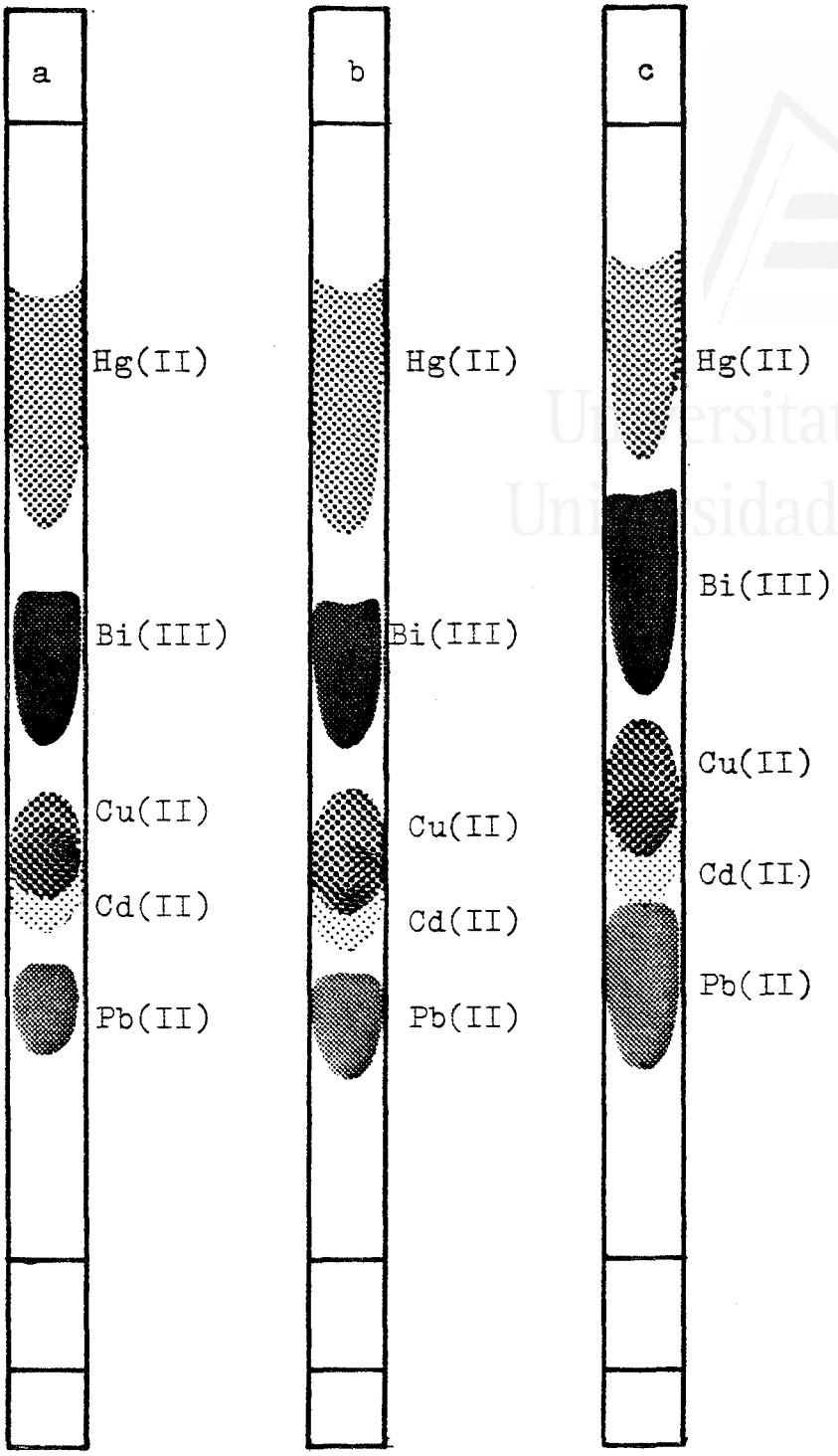


FIGURA -15

INLUENCIA DE LOS ANIONES: PERCLORATO,FOSFATO Y BORATO

ELUYENTE: 40% Acetona

11% Tetracloruro de carbono

16% Agua

33% Acido Acético glacial

REVELADOR: Ditizona

MUESTRA : 10 µg de grupo IIa

a) 100 µg de Anión Perclorato
b) 100 µg de Anión Fosfato
c) 100 µg de Anión Borato

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

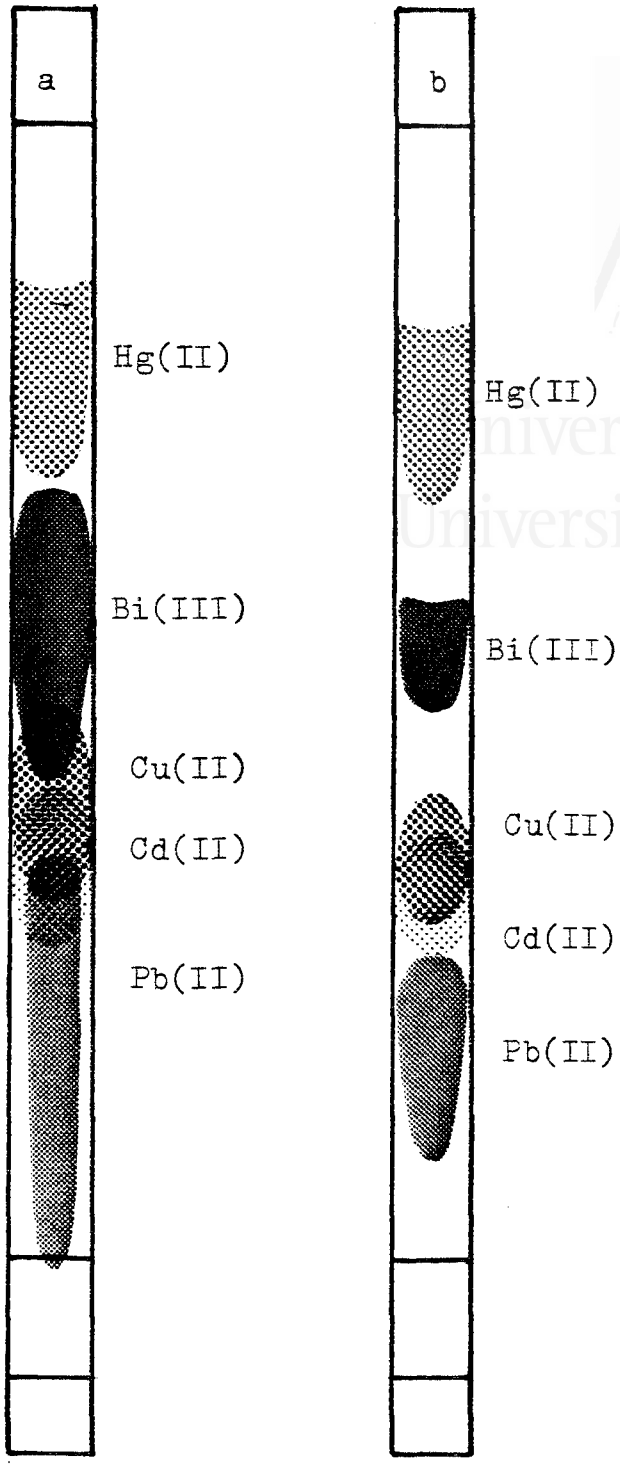


FIGURA -16

INFLUENCIA DEL ANION FLUORURO

ELUYENTE : 40% Acetona

11% Tetracloruro de carbono

16% Agua

33% Acido acético glacial

REVELADOR: Ditizona

MUESTRA: 10 µg Grupo IIa

a) 100 µg Anión fluoruro

b) 20 µg Anión fluoruro

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

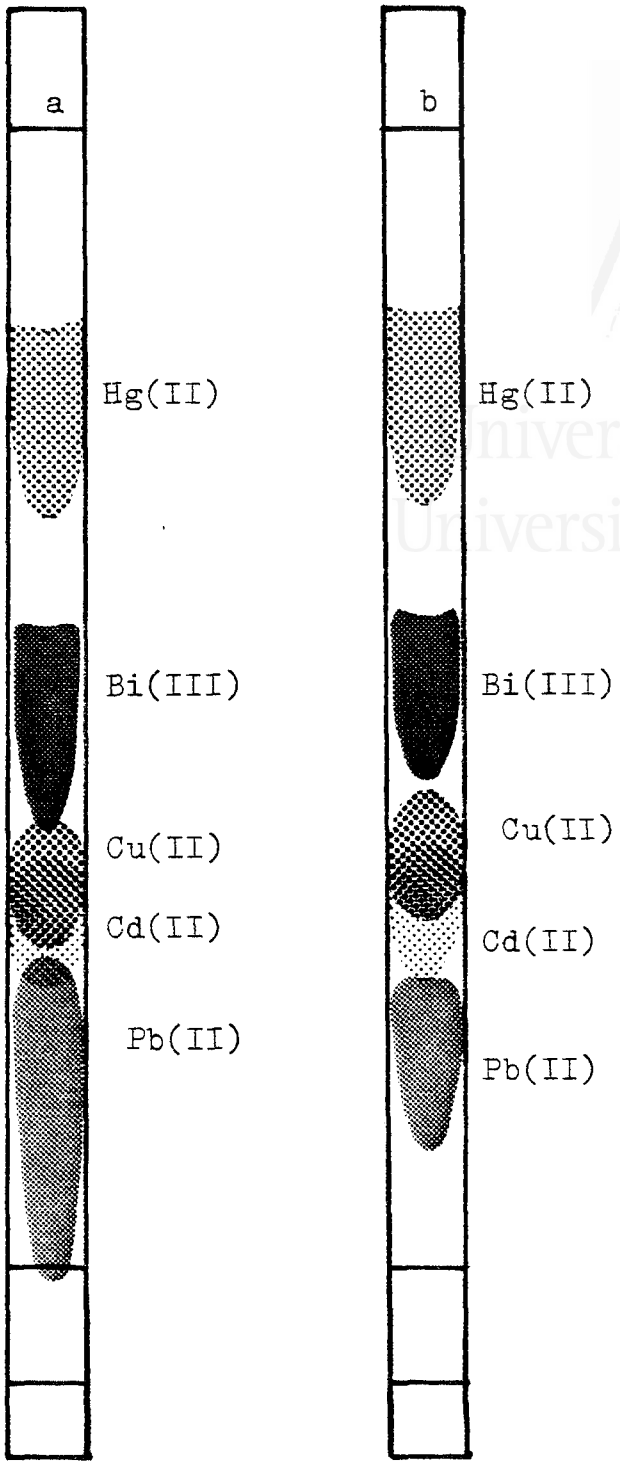


FIGURA -17

INFLUENCIA DEL ANION TARTRATO

ELUYENTE : 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

REVELADOR : Ditizona

MUESTRA : 10 mg Grupo IIa
a) 100 µg Anión Tartrato
b) 20 µg Anión Tartrato

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

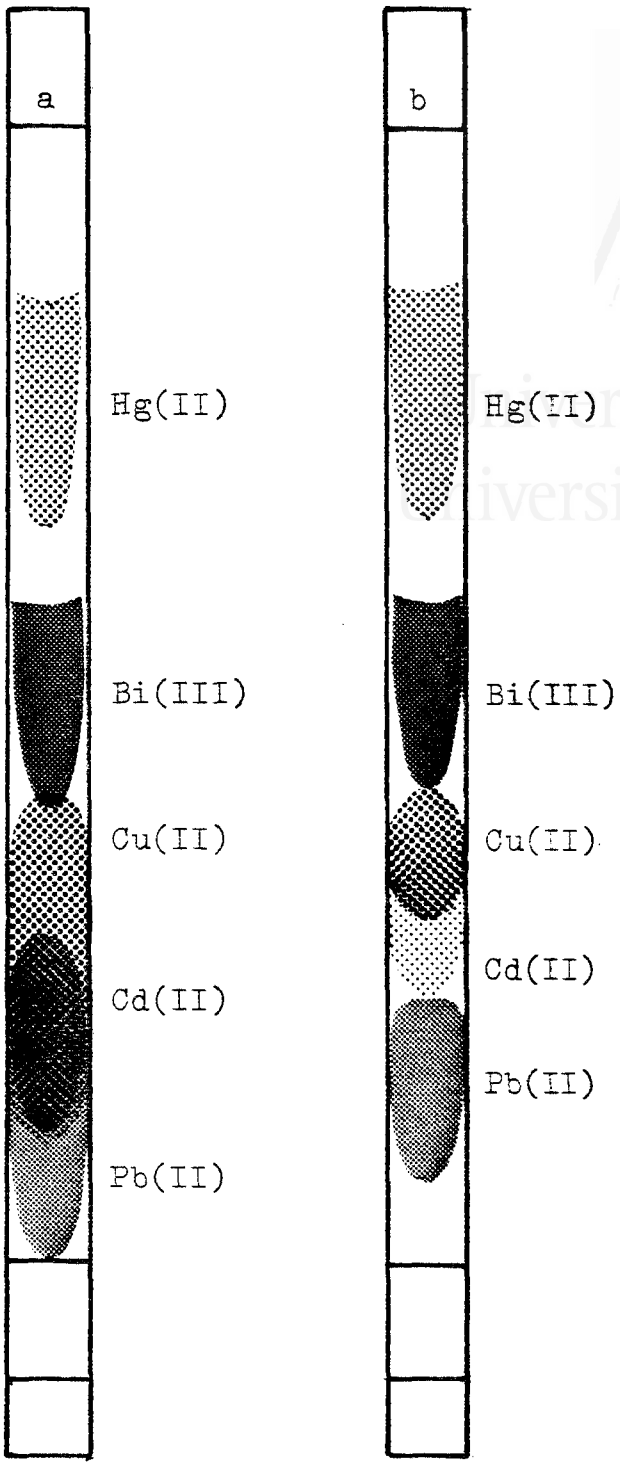


FIGURA -18

INFLUENCIA DEL ANION CLORURO

ELUYENTE: 40% Acetona

11% Tetracloruro de carbono

16% Agua

33% Acido acético glacial

REVELADOR : Ditizona

MUESTRA: 10 µg Grupo IIa

a) 100 µg Anión Cloruro

b) 10 µg Anión Cloruro

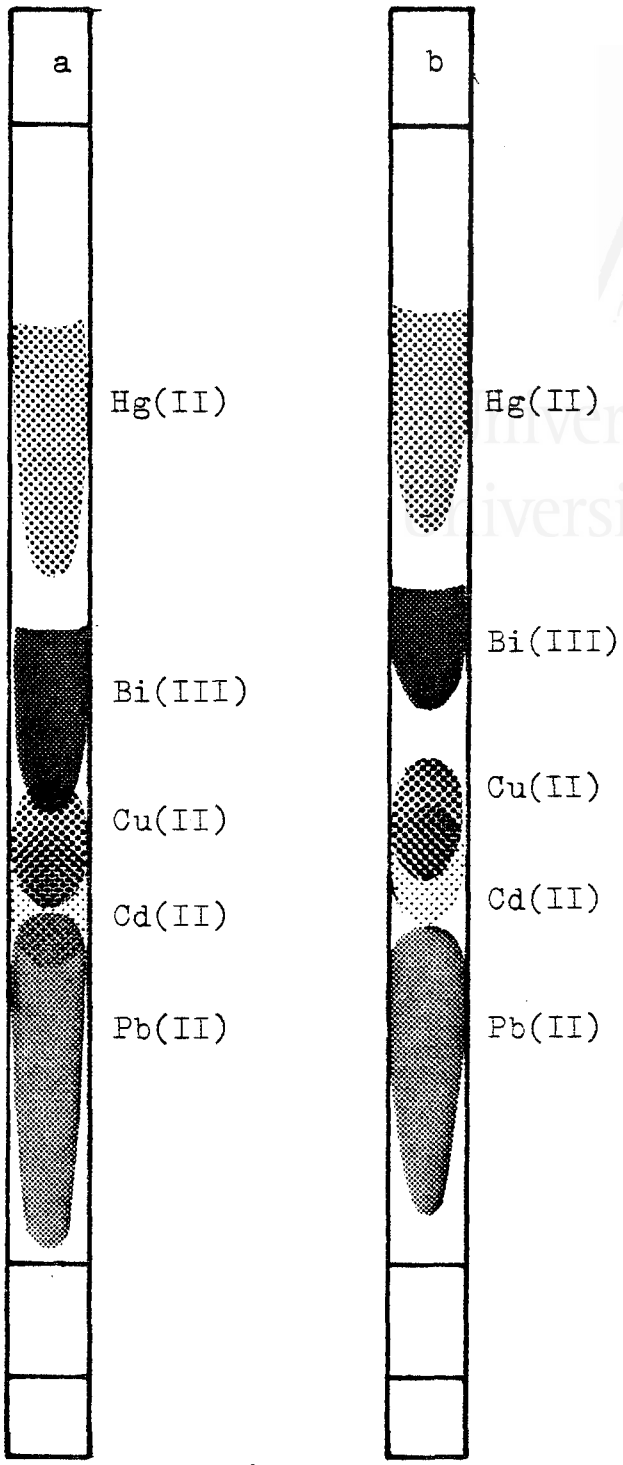


FIGURA- 19

INFLUENCIA DEL ANION CITRATO

ELUYENTE: 40% Acetona

11% Tetracloruro de carbono

16% Agua

33 % Acido acético glacial

REVELADOR: Ditizona

MUESTRA: 10 µg Grupo IIa

a) 100 µg Anión Citrato

b) 20 µg Anión Citrato

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

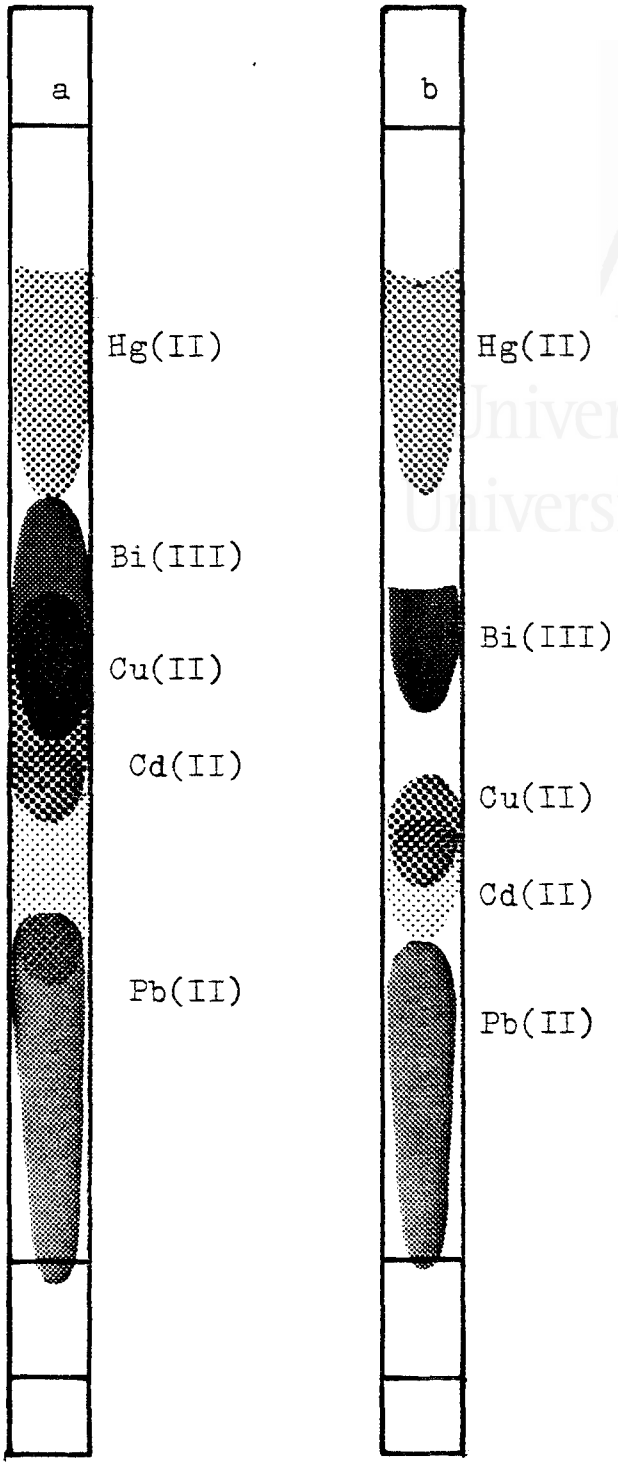


FIGURA -20

INFLUENCIA DEL ANION OXALATO

ELUYENTE : 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

REVELADOR: Ditizona

MUESTRA: 10 µg Grupo IIa
a) 100 µg Anión Oxalato
b) 20 µg Anión Oxalato

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

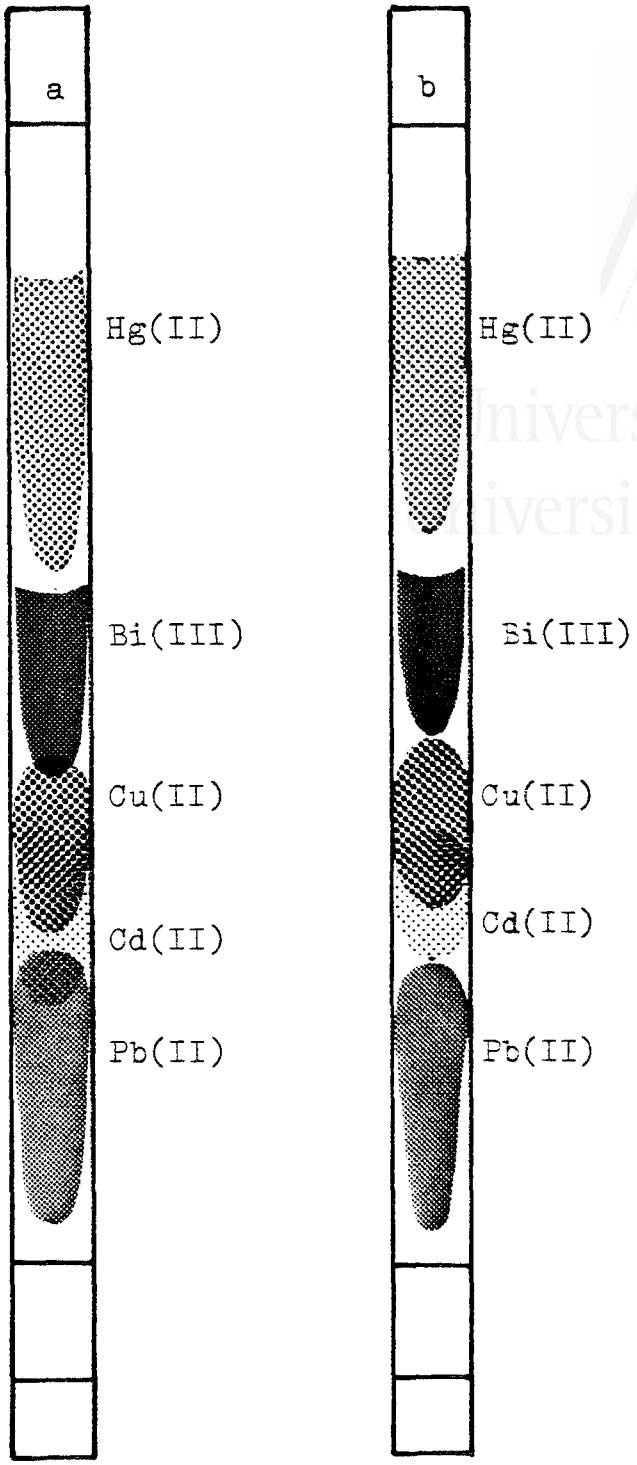


FIGURA -21

INFLUENCIA DEL ANION EDTA

ELUYENTE: 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

REVELADOR : Ditizona

MUESTRA: 10 µg Grupo IIa
a) 100 µg Anión EDTA
b) 20 µg Anión EDTA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuantitatividad de las separaciones

Se realiza un estudio preliminar con objeto de aplicar la técnica espectroscópica más adecuada para cada uno de los cationes que integran el grupo IIa . comprobando que para los cationes Bi(III) , Cu(II) , Cd(II) y Pb(II) es aplicable la técnica de espectrofotometría de absorción atómica , mientras que para el catión Hg(II) esta técnica no es aplicable , debido a que el orden de concentración de que se dispone en la muestra de este catión -- (1 p.p.m.) está muy por debajo del límite de detección del espectrofotómetro , por lo que es necesario, para determinar la concentración de Hg (II), el utilizar la técnica espectroscópica de fluorescencia de Rayos-X .

Las determinaciones de los cationes Bi (III) , Cu (II) , Cd (II) y Pb (II) se realizan a partir de los extractos obtenidos al poner en solución una determinada porción de cromatograma del grupo IIa . La determinación se lleva a cabo como anteriormente se ha indicado ,utilizando la espectrofotometría de absorción atómica .Al tiempo - se efectuan una serie de curvas de calibrado construidas con patrones de concentraciones similares a la que presenta la muestra.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

En el caso del catión Hg(II) al igual que en el grupo I , la determinación se realiza utilizando la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos-X y de forma directa sobre la porción de cromatograma de grupo IIa que contiene a dicho catión. Al igual que las determinaciones efectuadas con anterioridad , también se construyen curvas de calibrado realizadas a base de patrones que contienen cantidades similares a la que contiene la muestra.

En todos los casos se realizan cuarenta y ocho determinaciones diferentes para cada elemento ,agrupadas en ocho series de seis determinaciones cada una de - ellas .

En las tablas XI , XII , XIII , XIV y XV quedan reflejados los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos expuestos en la parte experimental de este trabajo , para cada uno de los cationes integrantes de este grupo.

La tabla XVI da un resumen de los resultados obtenidos para el grupo IIa ,de forma conjunta para todos los cationes de este grupo .

De los resultados obtenidos puede concluirse el hecho de que las separaciones son cuantitativas, dentro de los límites impuestos por la precision de los métodos utilizados para la realización de las determinaciones.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XI

DETERMINACION DE CATION Cd (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	32
0,8	58
1,0	73
1,2	88
2,0	140
2,4	165

Ec . recta y= 66,78 x + 5,85

$V_{estandard} = 59$

$p.p.m._{estandard} = 0,80$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=65,77 x + 3,33	56	0,81
2	y=64,88 x + 1,76	51	0,81
3	y=67,50 x + 12,17	68	0,83
4	y=63,71 x + 15,02	67	0,82
5	y=62,54 x + 8,15	58	0,80
6	y=63,06 x - 0,89	49	0,79
7	y=61,67 x - 8,38	41	0,80
8	y=63,81 x - 15,62	36,5	0,82

$\overline{\text{media}} = 0,81$ p.p.m.

$s = \pm 0,01$ p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XII

DETERMINACION DE CATION Cu (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones(p.p.m.)	Lecturas
0,4	5,5
0,8	14,0
1,0	18,0
1,2	22,5
2,0	40,0
2,4	49,0

Ec . recta $y = 21,78\ x - 3,48$

$V_{estandard} = 14,5$

$p.p.m._{estandard} = 0,83$

SERIE	EC. RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=21,63 x - 3,03	14,5	0,81
2	y=21,31 x - 0,79	16,0	0,79
3	y=21,64 x - 1,80	16,0	0,82
4	y=21,92 x - 2,67	15,0	0,81
5	y=21,82 x - 2,70	15,0	0,81
6	y=21,68 x - 3,02	15,0	0,83
7	y=21,70 x - 1,95	16,0	0,83
8	y=21,71 x - 3,73	14,0	0,82

$\overline{\text{media}} = 0,82$ p.p.m.

$s = \pm 0,01$ p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XIII

DETERMINACION DE CATION Pb (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	26
0,6	35
0,8	43
1,0	51
1,2	58
1,6	73

Ec . recta $y = 38,86\ x + 11,40$

$V_{estandard} = 42,50$

p.p.m. $_{estandard} = 0,80$

SERIE	EC. RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=45,66 x + 9,37	45	0,78
2	y=45,73 x + 10,53	47	0,80
3	y=45,54 x + 12,75	49	0,80
4	y=45,41 x + 14,32	50	0,79
5	y=38,93 x + 11,50	43	0,81
6	y=39,25 x + 11,20	42	0,78
7	y=39,25 x + 11,32	42	0,78
8	y=38,89 x + 11,58	43	0,81

$\overline{\text{media}} = 0,79$ p.p.m.

$s = \pm 0,01$ p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XIV

DETERMINACION DE CATION Hg (II) POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS -X

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
15,0	9619
20,0	10248
25,0	10802
30,0	11494
35,0	12060
40,0	12682

Ec . recta $y = 122,5\ x + 7781,6$

$V_{estandard} = 20566$

$\mu g_{estandard} = 22,7$

SERIE	EC . RECTA	V_m	µg
1	y=122,5 x + 7781,6	10510	22,3
2	" "	10572	22,8
3	" "	10543	22,3
4	" "	10632	23,2
5	" "	10532	22,5
6	" "	10630	23,2
7	" "	10565	22,7
8	" "	10608	23,1

$\overline{\text{media}} = 22,8\ \mu g$

$s = \pm\ 0,4\ \mu g$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XV

DETERMINACION DE CATION Bi (III) POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
10,0	2141
15,0	2523
20,0	2919
25,0	3325
30,0	3730
35,0	4123

Ec . recta $y = 79,6 + 1335,0$

$V_{estandard} = 2862$

$\mu g_{estandard} = 19,2$

SERIE	EC . RECTA	V_m	µg
1	y=79,6 x + 1335,0	2849	19,0
2	" "	2852	19,1
3	" "	2873	19,3
4	" "	2856	19,1
5	" "	2856	19,1
6	" "	2856	19,1
7	" "	2869	19,3
8	" "	2861	19,2

$\overline{\text{media} = 19,2 \ \mu g}$

$s = \pm 0,3 \ \mu g$

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TABLA - XVI

R E S U M E N D E L G R U P O II a

ION	PUESTO (µg)	HALLADO (µg)	RECUPERADO (%)	METODO
Hg(II)	22,7	22,8 ± 0,4	100,4 ± 1,8	F . RAYOS-X
Bi(III)	19,2	19,2 ± 0,3	100,0 ± 1,6	F . RAYOS-X
Cu(II)	20,8	20,5 ± 0,3	98,8 ± 1,4	A . A.
Cd(II)	20,0	20,3 ± 0,3	101,3 ± 1,3	A . A.
Pb(II)	20,0	19,8 ± 0,3	98,8 ± 1,3	A . A.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Puesta en solución de los precipitados del grupo IIa

Para la realización de este estudio se toman cuatro ml de la solución de los cationes del grupo IIa , encontrandose estos en forma de nitratos y con una concentración de 1% respecto del catión , se trata esta conveniente ajustando su pH y se precipitan los cationes como sulfuros según la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , lavandolos a continuación con agua sulfhídrica Una vez obtenido el precipitado se efectuan varios ensayos con objeto de lograr su puesta en solución , lo que se lleva a cabo utilizando 2 ml de agua regia ,necesaria por la presencia del sulfuro de mercurio (II) insoluble en ácido clorhídrico concentrado.

Una vez realizada la disolución de los precipitados , se procede a efectuar un tratamiento previo de la solución obtenida de cara a su posterior utilización como muestra de partida para la aplicación del conveniente desarrollo cromatográfico.

Debido a la utilización de ácido clorhídrico concentrado formando parte del agua regia necesaria para la puesta en solución de los sulfuros precipitados del grupo IIa y sabiendo por el estudio previo de aniones ----

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

interferentes realizado en este trabajo , que el anión cloruro provoca interferencias , se procede a la elaboración de un esquema de trabajo lo suficientemente eficaz como para ser capaz de eliminarlo . Según el estudio realizado para tal fín , los mejores resultados los da la solución a la que se le aplica un tratamiento reiterado de adiciones sucesivas de un 1 ml de solución saturada de dicromato potásico en ácido nítrico concentrado y evaporando en cada una de las adiciones , comprobando la existencia de cloruros en la solución con una disolución preparada previamente de nitrato de plata .

Así mismo al efectuar el tratamiento de la solución de los sulfuros del grupo IIa con objeto de eliminar los cloruros , se efectuan adiciones de ácido nítrico concentrado y dicromato potásico, por lo que al utilizar esta solución como muestra de partida para la realización de desarrollos cromatográficos , es preciso realizar un estudio previo , con objeto de determinar la posición en el cromatograma del dicromato adicionado, para lo cual se realizan diversos desarrollos cromatográficos con el eluyente - seleccionado para este grupo , y utilizando como agente de revelado una solución etanólica de alizarina capaz de poner de manifiesto la posición ocupada por el dicromato en el - cromatograma,comprobandose que en todos los casos aparece situado en la parte alta de este , avanzando con el frente

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

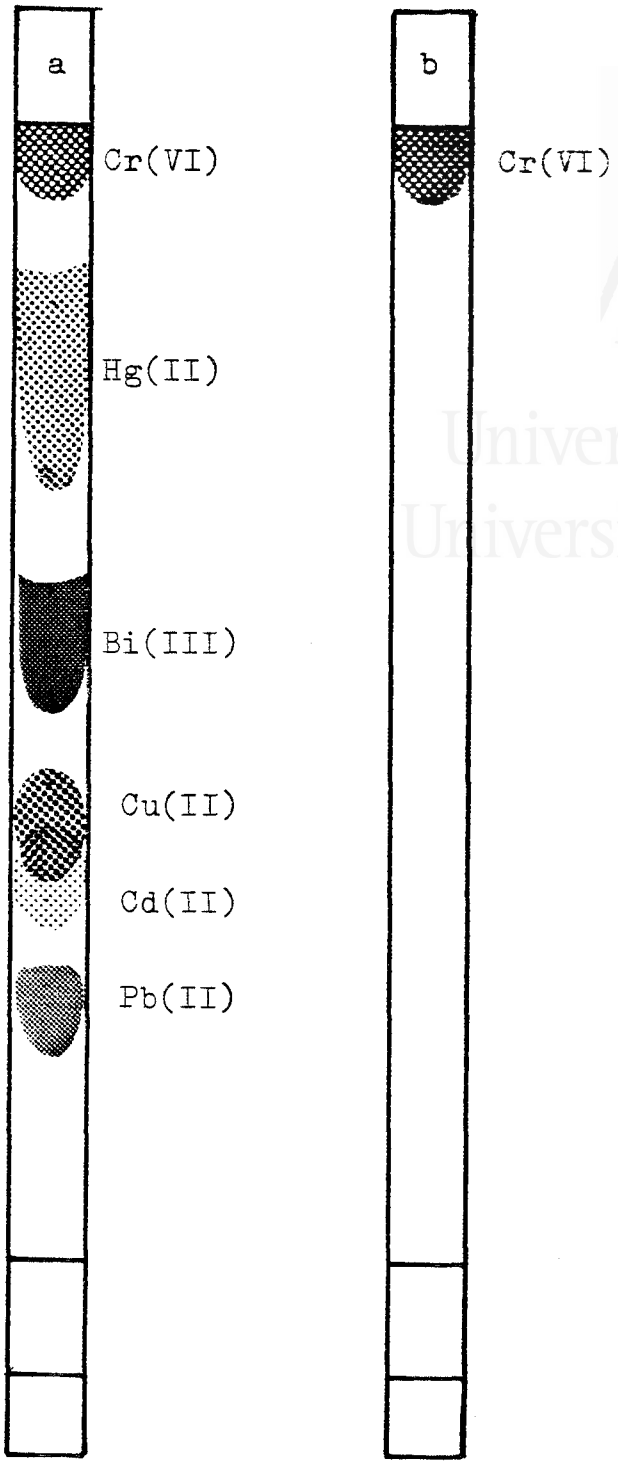
Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

del eluyente como puede comprobarse en la figura (22) lo que no da lugar a interferencias con el catión cuya mancha ocupa la posición mas alta en el cromatograma que es el -- Hg(II) .

Una vez puestos en solución los sulfuros correspondientes al grupo IIa de cationes y tratada la solución convenientemente con objeto de eliminar los cloruros, se procede a su utilización como muestra de partida para la realización del proceso cromatográfico, utilizando como eluyente el previamente seleccionado para este grupo por el estudio anteriormente realizado y revelando con el agente revelador elegido igualmente para el grupo constituido por los cationes del grupo IIa , obteniendo resultados idénticos a los obtenidos anteriormente al efectuar los desarrollos cromatográficos partiendo de la solución de los cationes de este grupo , en forma de nitratos , o aplicándole a esta última el desarrollo correspondiente.

Comparando la figura (22) con la figura (14) puede observarse la semejanza que presentan ambos cromatogramas .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE C
BIBLIOTECA
ALICANTE

FIGURA -22

DETERMINACION DE LA SITUACION CROMATOGRAFICA DEL DICROMATO POTASICO

ELUYENTE : 40% Acetona
11% Tetracloruro de carbono
16% Agua
33% Acido acético glacial

MUESTRA: 25 µg de cada catión del grupo IIa una vez precipitados y puestos en solución con el tratamiento adecuado , en el que se introduce anión dicromato

REVELADOR: Alizarina
a) Ditizona

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

GRUPO II b (As (III), Sb (III), Sn (II))

Análisis cualitativo

Se sigue el esquema propuesto en la parte experimental quedando identificados los iones del grupo IIb , una vez desarrollado y revelado el cromatograma correspondiente por la medida del factor de retención (R_f) , así como por la forma , tamaño y coloración de las manchas .

Estudio de reveladores

Para la realización del estudio de reactivos reveladores se comprueban experimentalmente los propuestos en la bibliografía así como los considerados como reactivos especiales o específicos para algunos de los iones de este grupo .

A continuación se exponen aquellos - reactivos que se considera que tienen mayor interés por los resultados a que conducen .

Los resultados experimentales pueden observarse en la tabla XVII.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

DIFENIL-CARBACIDA

Modo de empleo : Pulverización con solución al 0'1 % de Difenil-Carbacida en etanol del 50%.

ALIZARINA

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica saturada de alizarina.

DITIZONA

Modo de empleo : Pulverización con solución de ditizona al 0'05% en cloroformo.

ACIDO RUBEANICO

Modo de empleo : Pulverización con solución de ácido rubeánicc al 0'5% en etanol.

Según se puede observarse en la tabla XVII a la vista de los resultados expuestos el revelador más adecuado es la pulverización con ditizona , ya que es capaz de identificar a todos los cationes del grupo IIb , proporcionando una coloración rosa intensa a la mancha - correspondiente al Sn(II) , una coloración rosa a la correspondiente al Sb(III) y una amarilla a la mancha correspondiente al As(III).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XVII

REVELADORES DEL GRUPO IIb

DIFENILCARBACIDA

CATION	COLORACION
Sn (II)	ANARANJADO
Sb (III)	ANARANJADO
As (III)	AMARILLO

ALIZARINA

CATION	COLORACION
Sn (II)	ANARANJADO
Sb (III)	ANARANJADO
As (III)	ANARANJADO

DITIZONA

CATION	COLORACION
Sn (II)	ROSA
Sb (III)	ROSA
As (III)	AMARILLO

ACIDO RUBEANICO

CATION	COLORACION
Sn (II)	-------
Sb (III)	AMARILLO
As (III)	--------

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Estudio de eluyentes y determinación de R_f

Se realiza un estudio con el fín de encontrar aquellos eluyentes que posibiliten la separación total de los iones integrantes del grupo IIb, para comprobar con posterioridad la cuantitatividad de dicha separación .

Para la realización de este estudio se ha comprobado el comportamiento de los cationes del grupo IIb frente a eluyentes constituidos , en general, por una mezcla de disolvente orgánico , agente complejante y un ácido .

Como referencia de partida se toman los eluyentes suministrados por la bibliografía , así como otras mezclas que pueden resultar adecuadas atendiendo a su composición y polaridad .

Una vez realizadas una serie de pruebas experimentales , se comprueba , que los que dan mejores resultados son aquellos eluyentes que como componente mayoritario tienen cetonas de cadena corta , siendo de destacar los resultados a que conduce la utilización de la acetona , así mismo se comprueba que el añadir al eluyente

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

un alcohol no mejora los resultados sensiblemente , incluso al aumentar la proporción de este en la mezcla los resultados empeoran .También se comprueba que el añadir al componente mayoritario , en este caso acetona , un compuesto sin polaridad cromatográfica como el dioxano no mejora en absoluto los resultados ya que actua de forma tal que los tres cationes del grupo IIb se presentan solapados.

Los mejores resultados los dan aquellos eluyentes que tienen en su composición algun tipo de agente complejante , comprobando que los resultados obtenidos son totalmente análogos en el caso de usar soluciones con las mismas proporciones de EDTA,NTA., o Tri_ triplex-IV .

Por otro lado también se pone de manifiesto que el uso de ácidos minerales fuertes como el ácido clorhídrico ó ácido nítrico , no proporciona buenas separaciones , siendo el Sb(III) y el Sn(II) los- componentes del grupo IIb , que presentan mayor dificultad en su separación , por ello se prueban otro tipo de ácidos menos fuertes , siendo el ácido oxálico el que proporciona mejores resultados .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

A continuación se exponen una serie de eluyentes,que por su representatividad o por los resultados a que conducen se han seleccionado entre todos los probados .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ELUYENTE 1

Composición : 77'6% Acetona
18'5% Solución acuosa de EDTA al 1%
3'9% Acido Nítrico conc.

Este eluyente aplicado al grupo IIb proporciona en la parte inferior de la tira la mancha correspondiente al Sn(II) , solapandose con la correspondiente al Sb(III) que queda situada en la zona media del cromatograma seguida de la mancha correspondiente al As(III).

ELUYENTE 2

Composición : 73'4% Acetona
17'4% Solución acuosa de EDTA al 1%
3'7% Acido Nítrico conc.
5'5% Solución acuosa saturada de hidróxido sódico

Los resultados obtenidos son similares a los anteriores , apareciendo el Sn(II) en el origen , a un R_f = 0'72 la mancha correspondiente al Sb (III)

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

seguida inmediatamente detrás por la correspondiente al As (III) .

ELUYENTE 3

Composición : 93'9% Acetona
6'10 % Solución saturada de EDTA en ácido clorhídrico conc.

A un R_f = 0'94 aparece el Sn(II) dando una estela que se solapa con el Sb(III) situado a un R_f = 0'60 , le sigue la mancha correspondiente al As(III) que aparece a un R_f = 0'35.

ELUYENTE 4

Composición : 90 % Acetona
3'05 % Butanol
6'05% Solución saturada de EDTA en ácido clorhídrico conc.

El As(III) aparece a un R_f = 0'35 , el Sb (III) da un R_f de 0'85 y el Sn(II) aparece a un R_f de 0'95 , quedando el Sb (III) y el Sn (II) sin separarse totalmente , es decir , parcialmente solapados.

ELUYENTE 5

Composición : 50% Acetona
50% Dioxano
medio ácido clorhídrico ligero

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

El Sb(III) y el Sn (II) aparecen en la parte superior de la tira así comoel As(III) que da una mancha unida a las anteriores .

ELUYENTE 6

Composición : 85'7% Solución de acetona saturada de ácido oxálico

14'3% Solución acuosa de EDTA al 1%

El Sn (II) da una mancha en la parte superior de la tira situada a un R_f= 0'96 , el Sb(III) da una mancha a un R_f de 0'76 y el As(III) a un R_f de 0'38 .

A la vista de los resultados expuestos para la mezclas utilizadas como eluyentes se observa que el que conduce a mejores resultados es el eluyente 6 , siendo ensayadas previamente unas proporciones variables y fijando con posterioridad las definitivas a la vista de los resultados obtenidos experimentalmente . Por todo ello el eluyente elegido es:

ELUYENTE ELEGIDO

Composición : 85'7% Solución de acetona saturada de ácido oxálico

14'3% Solución acuosa de EDTA al 1%

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Utilizando este eluyente y el revelador seleccionado para este grupo se realiza el estudio de R_f que aparece en la tabla XVIII llevando a cabo una serie de desarrollos diferentes y determinadose el tamaño, forma y coloración de las manchas , resultando cromatogramas del tipo de los que aparecen en la figura (23).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XVIII

VALORES DE LOS R_f CORRESPONDIENTES A LOS IONES As (III) , Sb (III) y Sn (II)

ELUYENTE: 85'7% Solución de Acetona saturada de ácido oxálico

14'3% Solución acuosa de EDTA al 1%

REVELADOR : Ditizona

As(III)	Sb(III)	Sn(II)
0'33	0'75	0'96
0'34	0'75	0'96
0'33	0'75	0'95
0'32	0'74	0'97
0'34	0'75	0'96
0'35	0'76	0'96
0'32	0'73	0'96
0'34	0'74	0'97
0'36	0'76	0'96
0'35	0'77	0'96
Valores medios 0'34	0'75	0'961
Desviación estandard 0'01	0'01	< 0'01

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

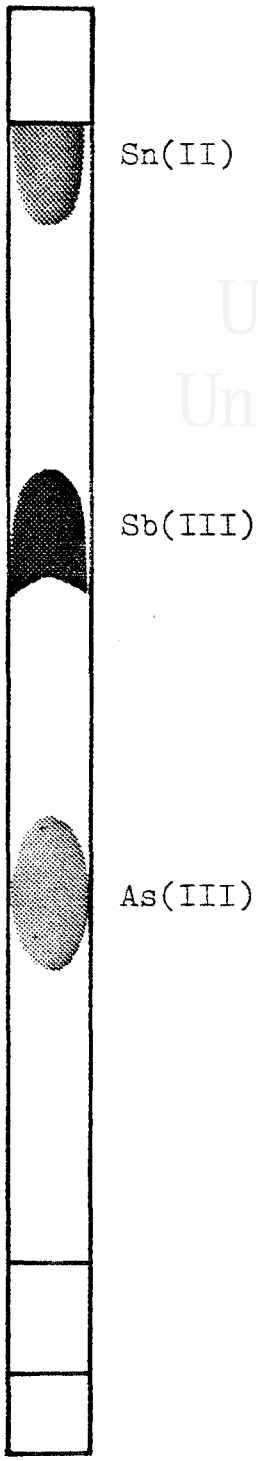


FIGURA -23

CROMATOGRAMA DEL GRUPO IIb

ELUYENTE : 86% Acetona Sat. de Acido Oxálico

14% Sol. ac. de EDTA al 1%

REVELADOR: Ditizona

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Límites de aplicación

Se depositan como muestras diferentes cantidades de la mezcla de los cationes integrantes del grupo IIb desarrollando y revelando las tiras cromatográficas con el eluyente y revelador seleccionados para el grupo IIb .

Considerando como límite inferior para cada uno de los elementos integrantes del grupo IIb,la cantidad de catión depositada para la cual , una vez efectuado el correspondiente desarrollo y revelado , la mancha correspondiente a dicho catión déja de visualizarse .Este estudio se realiza para todos y cada uno de los cationes integrantes del grupo IIb , obteniendose los resultados reflejados en la tabla XIX .

Como límite superior se considera la cantidad de catión depositada para la cual una vez efectuado el desarrollo y revelado conveniente , no permite distinguir con claridad la separación entre dos manchas consecutivas . Realizado este estudio se han observado los resultados que aparecen reflejados en la tabla XIX .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XIX

LIMITES DE APLICACION CORRESPONDIENTES AL GRUPO IIb

CATION	LIMITE INFERIOR (µg)
Sn (II)	0'01
Sb(III)	0'01
AS(III)	0'5

CATION	LIMITE SUPERIOR (µg)
Sn(II) - Sb(III)	220
Sb(III)- As(III)	120

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de aniones

Para la realización de este estudio se utilizan como muestras mezclas constituidas por 1µl de la solución de cationes del grupo IIb (solución de 10 mg /ml) a la que se le añaden 100 µg de cada uno de los aniones que puedan ser capaces de ocasionar interferencias , efectuando diferentes desarrollos para cada uno de ellos . De esta forma se realizan desarrollos con aniones tales como fosfato , sulfato , fluoruro , tartrato , citrato , perclorato , borato y nitrato .

Una vez efectuado el desarrollo y posterior revelado de las tiras cromatográficas se pudo comprobar experimentalemente que la presencia de estos aniones no afectaba de forma sensible a los resultados obtenidos . El único de los aniones que afecta algo es el borato , que cambia la forma de la mancha correspondiente al antimonio , pero en ningun caso hay variación de los R_f de las manchas correspondientes a los cationes integrantes del grupo IIb .

La alteración sufrida por la mancha correspondiente al antimonio al encontrarse en la muestra de partida el anión borato junto a los cationes integrantes del grupo IIb , puede ser observada en la figura (24) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

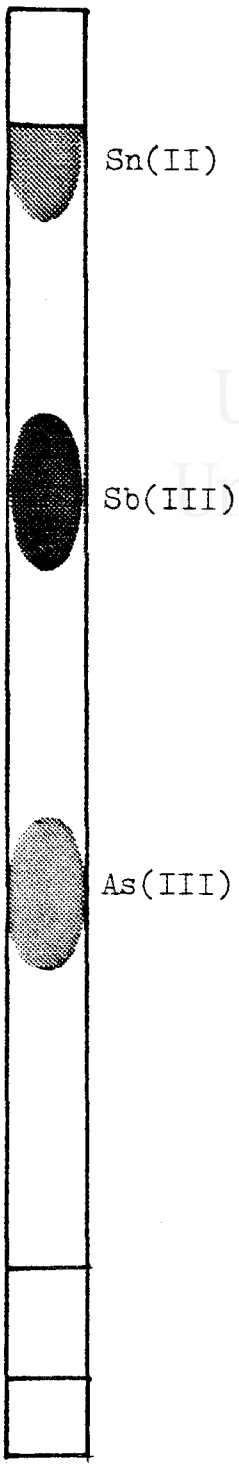


FIGURA -24

EFECTO PROVOCADO POR LA PRESENCIA DE ANION BORATO CON EL GRUPO IIb

ELUYENTE: 86% Solución de acetona saturada de Acido Oxálico
14% Solución Acuosa de EDTA al 1%

REVELADOR : DITIZONA

MUESTRA: 10 µg Grupo IIb
100 µg Anión Borato

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de la presencia de EDTA en el eluyente

Se ha realizado el estudio relativo a la influencia de la presencia de EDTA en el eluyente seleccionado , por lo que se efectuan diversos desarrollos cromatográficos con diferentes eluyentes que se diferencian únicamente en la cantidad de EDTA que entra a formar parte de los mismos , variando el porcentaje desde el 0% al 25% de solución acuosa de sal disódica de EDTA al 1% , observandose que la no presencia de EDTA en el eluyente provoca el solapamiento entre las manchas correspondientes al arsénico y al antimonio , variando los R_f de las mismas a medida que la concentración de EDTA es mayor , dando valores de R_f más altos , lo que es justificable por la posible formación de complejos de estos cationes con el EDTA , aunque no se dan los datos referentes a las constantes de dichos complejos por no poderse disponer de ellos , pero en todo caso esta posibilidad justificaría el comportamiento cromatográfico de estos cationes.

Los resultados experimentales obtenidos pueden observarse en la figura (25).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

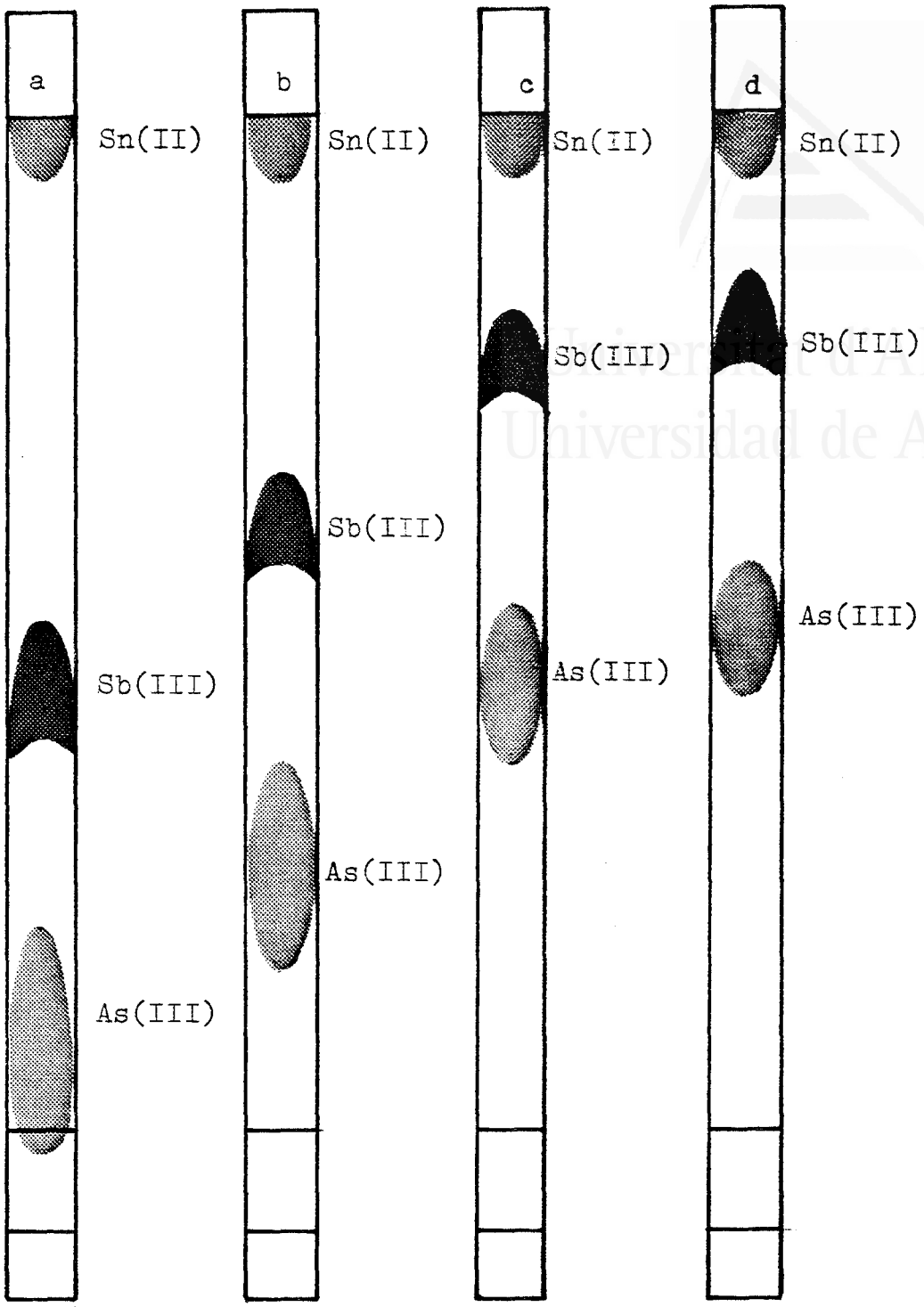


FIGURA -25

INFLUENCIA DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE EDTA EN EL ELUYENTE DEL GRUPO IIb

ELUYENTE: Solución de Acetona saturada de ácido oxálico

Solución acuosa de EDTA al 1%

a) 95% - 5% , b) 90% - 10% , c) 80%-20% ,d)75%- 25%

REVELADOR : Ditizona

MUESTRA : 25 µg Grupo IIb

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de la relación de concentraciones de As (III) y Sn (II)

Al efectuar el estudio correspondiente al grupo IIb , se observa que la mancha correspondiente al As(III) cambia su R_f , según se trate de un desarrollo realizado utilizando como muestra a cromatografiar - 2'5 µl de la solución al 1% de los cationes del grupo IIb, o bien sea un desarrollo efectuado utilizando como muestra 2'5 µl de solución al 1% de As(III) .

A la vista de los resultados obtenidos experimentalmente , se efectua un estudio encaminado a determinar que es lo que provoca la variación en el R_f de la mancha correspondiente al As(III) , para lo que se realizan una serie de desarrollos cromatográficos utilizando diversas muestras de partida , tales como : As(III) y --- Sb(III) , As(III) y Sn(II) y Sb(III) y Sn(II) .

De este estudio se concluye que el elemento que provoca la variación en el R_f de la mancha correspondiente al As(III) , es el Sn(II) , ya que cuando ambos cationes se encuentran de forma conjunta en la muestra a cromatografiar y se efectua el desarrollo correspondiente, con el eluyente y revelador seleccionados para este grupo,

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

el R_f de la mancha correspondiente al As(III) disminuye , cosa que no ocurre cuando se utiliza como muestra de partida, solución conjunta de As(III) y Sb(III).

Una vez determinado con claridad el elemento que provoca la variación en el R_f de la mancha correspondiente al As(III) , se realiza un estudio encaminado a determinar el efecto observado , para lo que se preparan una serie de soluciones que contienen únicamente Sn(II) y As(III) , con unas concentraciones tales que al depositar 2'5 µl de solución sobre la tira cromatográfica queden en el origen 25 µg de As(III) y 1 µg de Sn(II) , 25 ug de As(III) y 2 µg de Sn(II) y así sucesivamente hasta alcanzar 25 µg de As(III) y 50 µg de Sn(II) , utilizando diferentes tiras cromatográficas en cada caso .

A la vista de los resultados experimentales obtenidos , de este estudio puede concluirse el hecho de que , cuando el As(III) es el único elemento integrante de la muestra a cromatografiar , una vez efectuado el correspondiente desarrollo y revelado del cromatograma, aparece una única mancha con un determinado valor de R_f , manteniendose esta forma hasta que en la muestra a cromatografiar existe una concentración relativa entre As(III)

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

y Sn(II) de 5:1 .

A partir de esta concentración relativa , el As(III) aparece desdoblado en dos manchas sobre el cromatograma , manteniendo una de ellas el mismo valor de R_f que cuando la concentración relativa es inferior . La otra mancha correspondiente tambien al As(III) aparece a un R_f inferior . Estas dos manchas correspondientes al As(III) se mantienen sobre el cromatograma hasta alcanzar una concentración relativa entre el As(III) y el Sn(II) , en la muestra a cromatografiar , de 1:1 . A partir de esta concentración relativa , aparece otra vez una única mancha correspondiente a As(III) , siendo en este caso la que permanece , la que corresponde al R_f inferior.

Los resultados experimentales obtenidos ,pueden ser observados en parte en la figura 26.

Con objeto de poder justificar el comportamiento cromatográfico del As(III) , así como la influencia ejercida por la concentración de Sn(II) ,presente en la muestra a cromatografiar , se realiza un estudio de las mismas características que el descrito en este apartado para el As(III) , perc utilizando As(V) en lugar de As(III) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Los resultados experimentales obtenidos al realizar el estudio para el As(V) son totalmente análogos a los obtenidos para el As(III) , no habiendo podido justificar la causa a la que se debe esta variación del comportamiento del arsenico en presencia de determinadas proporciones de Sn(II) , ya que el efecto provocado para las dos valencias del arsénico es idéntico.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

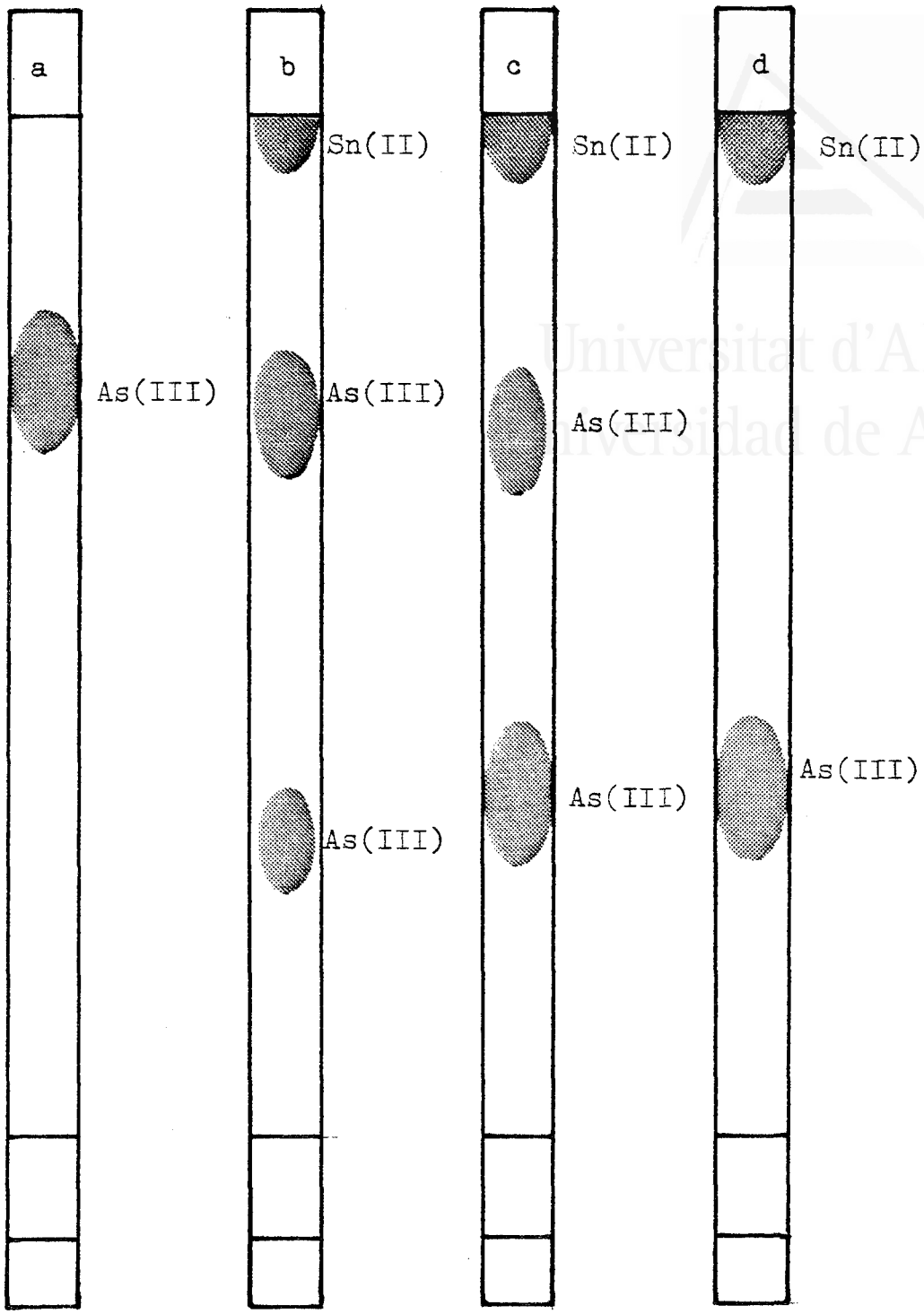


FIGURA -26

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION RELATIVA ENTRE As(III) y Sn(II)

ELUYENTE : 86% Acetona sat. de ácido oxálico
14% Sol. ac. de EDTA al 1%

REVELADOR: Ditizona

MUESTRA: As(III) : 25 µg
Sn(II) : a) 0 µg , b) 5 µg , c) 20 µg d) 25 µg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuantitatividad de las separaciones

En este apartado se realiza el estudio de la técnica espectroscópica más adecuada para cada uno de los cationes que integran el grupo IIb , observandose que no es aplicable la técnica de espectrofotometría de - absorción atómica debido al orden de concentración en que se presentan los cationes,ya que resultan inferiores al límite de detección del espectrofotómetro , por lo que las determinaciones se realizan utilizando la técnica espectroscópica de fluorescencia de rayos-X .

Las determinaciones se realizan en forma directa sobre el trozo de cromatograma donde se encuentra la mancha correspondiente a un determinado catión .Se construye una curva de calibrado con patrones preparados previamente que contengan cantidades del catión a determinar similares a las de la muestra.

En todos los casos se realizan 48 determinaciones independientes , agrupadas en 8 series de 6 determinaciones cada una de ellas .

Los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos expuestos en la parte experimental de este

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

trabajo figuran en las tablas XX , XXI y XXII para cada uno de los elementos . La tabla XXIII , refleja los resultados resumen de todo el grupo IIb.

De los resultados obtenidos puede concluirse el hecho de que las separaciones son cuantitativas dentro de los límites impuestos por la precisión de los métodos de determinación utilizados.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XX

DETERMINACION DE CATION As (III) POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
15,0	22058
20,0	25007
25,0	28059
30,0	30989
35,0	34009
40,0	36987

Ec . recta $y = 597,6\ x + 13084,0$

$V_{estandard} = 28059$

$\mu g_{\ estandard} = 25,0$

SERIE	EC . RECTA	V_m	µg
1	y=597,6 x + 13084,0	28040	25,0
2	" "	28108	25,1
3	" "	27988	24,9
4	" "	28090	25,1
5	" "	28045	25,0
6	" "	28050	25,0
7	" "	28051	25,0

media = 25,0 µg

s = ± 0,2 µg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XXI

DETERMINACION DE CATION Sb(III) POR ESPECTROSCOPIA DE FLURESCENCIA DE RAYOS-X

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
15,0	46833
20,0	47176
25,0	47440
30,0	47744
35,0	48035
40,0	48357

Ec . recta $y = 60,0\ x + 45947,3$

$V_{estandard} = 47440$

$\mu g_{estandard} = 25,0$

SERIE	EC. RECTA	V_m	µg
1	y=60,0 x + 45947,3	47445	25,0
2	" "	47452	25,1
3	" "	47444	24,9
4	" "	47445	25,0
5	" "	47444	24,9
6	" "	47445	25,0
7	" "	47443	24,9
8	" "	47442	24,9

$\overline{\text{media}} = 25,0\ \mu g$

$s = \pm 0,2$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XXII

DETERMINACION DE CATION Sn(II) POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
15,0	13930
20,0	14180
25,0	14433
30,0	14683
35,0	14934
40,0	15185

Ec . recta $y = 50,2\ x + 13176,6$

$V_{estandard} = 14433$

$\mu g_{estandard} = 25,0$

SERIE	EC. RECTA	V_m	µg
1	y=50,2 x + 13176,6	14452	25,4
2	" "	14434	25,0
3	" "	14436	25,1
4	" "	14433	25,0
5	" "	14435	25,1
6	" "	14434	25,0
7	" "	14436	25,1
8	" "	14436	25,1

$\overline{\text{media}} = 25,1\ \mu g$

$s = \pm\ 0,3\ \mu g$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TABLA - XXIII

R E S U M E N D E L G R U P O II b

ION	PUESTO (µg)	HALLADO (µg)	RECUPERADO (%)	METODO
Sn(II)	25,0	25,1 ± 0,3	100,4 ± 1,2	F . RAYOS-X
Sb(III)	25,0	25,0 ± 0,2	100,0 ± 0,8	F . RAYOS-X
As(III)	25,0	25,0 ± 0,2	100,0 ± 0,8	F . RAYOS-X

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Puesta en solución de los precipitados del grupo II b

Partiendo de 4 ml de la solución de los cationes integrantes del grupo IIb en forma de cloruros y siguiendo el esquema de trabajo propuesto por la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico se precipitan los sulfuros correspondientes a los cationes integrantes de este grupo , una vez obtenidos los precipitados se lavan convenientemente y se procede a la realización de un estudio con objeto de conseguir su puesta en solución .A tal efecto se comprueban experimentalmente los efectos producidos por diversos reactivos , de entre todos los utilizados se observa que la solución hidróxido potásico 6M es capaz de disolver perfectamente el precipitado obtenido, si bien la utilización de este reactivo se descartó a pesar de su eficacia , debido a que los resultados cromatográficos posteriores no resultaban adecuados , porque los cromatogramas eluidos con la solución de esta forma obtenida y utilizada como muestra de partida y efectuando sobre ella los desarrollos correspondientes con el eluyente seleccionado para este grupo y utilizando así mismo el agente revelador seleccionado por el estudio realizado con anterioridad,presentaba las manchas correspondientes a los tres cationes integrantes del grupo IIb situadas en el origen y por lo tanto totalmente solapadas. Otro reactivo--

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

probado experimentalmente y capaz de proporcionar buenos resultados es el clorato potásico ,efectuando una adición a los precipitados de 2ml de solución saturada de clorato potásico en ácido clorhídrico concentrado , realizando al mismo tiempo un tratamiento térmico.

Una vez aplicado este tratamiento capaz de disolver los precipitados formados ,la solución obtenida está en condiciones de ser utilizada como muestra de partida para la realización de desarrollos cromatográficos , ya que se sabe de antemano por el estudio efectuado con anterioridad referente a los aniones interferentes , que la presencia de los aniones introducidos en la solución con objeto de la precipitación y posterior puesta en solución de precipitado no provocan interferencias en el desarrollo cromatográfico .

Partiendo de la solución obtenida y utilizándose ésta para la realización de desarrollos cromatográficos con el eluyente previamente seleccionado por el estudio efectuado con anterioridad y revelando con el agente revelador elegido anteriormente , se obtienen cromatogramas totalmente idénticos a los obtenidos al efectuar los desarrollos cromatográficos utilizando como muestra de partida la solución de los cationes de este grupo en forma de cloruros .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

GRUPO III a (Fe (III), Cr (III), Al (III))

Análisis cualitativo

Para la realización del análisis cualitativo de la muestra correspondiente al grupo IIIa ,constituido por los iones Fe(III) ,Cr(III) y Al(III) , se sigue el esquema propuesto en la parte experimental .

Con objeto de llevar a cabo este trabajo se realiza un estudio paralelo de eluyentes y de reactivos reveladores .

Estudio de reveladores

Se realizan una serie de pruebas con objeto de determinar el revelador más adecuado para este trabajo , tomándose como punto de partida aquellos reveladores que propone la bibliografía , así como otros reactivos que por sus características sean capaces de poner de manifiesto la mancha correspondiente a un determinado catión .

A continuación se exponen algunos agentes de revelado que se consideran representativos del estudio realizado pudiendo observarse sus resultados en la tabla XXIV .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

FERROCIANURO

Modo de empleo : Pulverización con solución acuosa de ferrocianuro potásico al 10% .

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución acuosa de ferrocianuro potásico al 10% .

ACIDO RUBEANICO

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de ácido rubeánico al 0'5%.

DITIZONA

Modo de empleo : Pulverización con solución clorofórmica de ditizona al 0'05% .

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución clorofórmica de ditizona al 0'05%

ALIZARINA

Modo de empleo : Pulverización con solución etanólica saturada de alizarina .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica saturada de alizarina..

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DIFENILCARBAZONA

Modo de empleo : Pulverización con solución de difenilcarbazona al 0'1 % en etanol.

Modo de empleo : Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de difenilcarbazona al 0'1 % .

FERROCIANURO Y ALIZARINA

Modo de empleo : Pulverización con solución acuosa de ferrocianuro potásico al 10% , secado del cromatograma , exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica saturada de alizarina.

ALIZARINA Y DIFENILCARBAZONA

Modo de empleo : Pulverización con solución etanólica saturada de alizarina , exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de difenilcarbazona al 0'1% .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TIOCIANATO AMONICO

Modo de empleo : Pulverización con solución acuosa saturada de tiocianato amónico.

A la vista de los resultados obtenidos se ha elegido como revelador más adecuado la difenilcarbazona por ser el revelador más sencillo capaz de identificar a todos los cationes integrantes del grupo IIIa .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XXI7

REVELADORES CORRESPONDIENTES AL GRUPO IIIa

FERROCIANURO

CATION	COLORACION
Fe (III)	AZUL
Cr(III)	AZUL
Al (III)	-----

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y FERROCIANURO

CATION	CCLORACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	VERDE
Al(III)	------

ACIDO RUBEANICO

CATION	CCLORACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	AZUL
Al(III)	------

DITIZONA

CATION	COLORACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	GRIS
Al(III)	-----

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y DITIZONA

CATION	COLORACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	PURPURA
Al(III)	-------

ALIZARINA

CATION	COLORACION
Fe(III)	GRIS
Cr(III)	PURPURA
Al(III)	ROSA

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y ALIZARINA

CATION	COLORACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	GRIS
Al(III)	ROSA

DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Fe(III)	VIOLETA
Cr(III)	AZUL
Al(III)	VIOLETA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y DIFENILCARBAZONA

CATION	CCLCRACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	AZUL
Al(III)	VIOLETA

FERROCIANURO Y ALIZARINA

CATION	COLORACION
Fe(III)	AZUL
Cr(III)	VERDE
Al(III)	ROSA

ALIZARINA Y DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Fe(III)	PARDO
Cr(III)	VIOLETA
Al(III)	ROSA

TIOCINATO AMONICO

CATION	COLORACION
Fe(III)	PARDO- ROJIZO
Cr(III)	----------
Al(III)	----------

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Estudio de eluyentes y determinación de R_f

En este apartado se realiza el estudio de eluyentes que sean capaces de realizar una separación de los cationes del grupo IIIa integrado por los cationes Fe (III) , Cr(III) y Al (III) .

Como punto de partida para la elección del eluyente adecuado , se efectuan ensayos experimentales con aquellos reflejados en la bibliografía, así como otras mezclas que se consideran adecuadas por su composición y polaridad.

Como componente orgánico , a la vista de comprobaciones experimentales , los que resultan más adecuados, son los alcoholes de cadena corta del tipo del metanol y etanol , pues el uso de alcoholes de cadena mas larga provoca un desdoblamiento de las manchas , así como también es adecuada la utilización de cetonas de cadena corta del tipo de la acetona , pues el uso de otro tipo de cetonas como la metilisobutilcetona , no da buenos resultados.

Como agentes complejantes se utilizan la sal disódica de EDTA y el agua , sin observarse una mejor separación por el uso de este tipo de agentes complejantes.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Como ácidos se utilizan los llamados ácidos minerales fuertes del tipo ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado , así como otro tipo de ácidos menos fuertes como el acético , propiónico , etc.. llegando a la conclusión de que los ácidos fuertes logran una mayor separación entre las manchas que aparecen en el cromatograma .

La adición de un compuesto de poca polaridad cromatográfica a la mezcla de eluyente da buenos resultados , comprobando que el compuesto que da mejores resultados es el dioxano .

A continuación, se expone una selección de eluyentes utilizados para la realización de algunas de las experiencias efectuadas para lograr la separación de los cationes integrantes del grupo IIIa .

ELUYENTE 1

Composición: 46'9% Etanol
46'9% Dioxano
6'2 % Acido clorhídrico conc.

Se observa la aparición de una estela correspondiente Al(III) que se extiende desde 1'5 a 4'5 cm medidos desde el origen , el Cr(III) aparece de 2 a 6'5 cm y a 12'5 cm esta la mancha correspondiente a Fe (III) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ELUYENTE 2

Composición : 92'6% Acetona
7'4% Solución acuosa de EDTA al 1%

El Al(III) permace en el origen , mientras que el Fe(III) da una estela desde el origen hasta 5 cm y el Cr(III) aparece a 8'5 cm .

ELUYENTE 3

Composición: 92'6% Etanol
7'4 % Solución acuosa de EDTA al 1%

El Fe(III) permanece en el origen , el Al(III) se desplaza muy poco , concretamente a 0'5 cm del origen y el Cr(III) aparece a 11 cm .

ELUYENTE 4

Composición : 82% Acetona
16'4% Solución acuosa de EDTA al 1%
1'6% Acido nítrico conc.

La mancha correspondiente al Al(III) aparece a 4 cm del origen , mientras que las correspondientes a Cr(III) y Fe (III) aparecen a 8'5 y 9'5 cm respectivamente .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ELUYENTE 5

Composición : 65% Acetona
25% Agua
10% Acido clorhídrico conc.

El Al(III) aparece a 6 cm del origen , mientras que las manchas correspondientes a Cr(III) y Fe (III) aparecen a 8'5 y 13'5 cm respectivamente .

ELUYENTE 6

Composición : 37% Acetona
36% Dioxano
27% Acido clorhídrico conc.

El Al(III) aparece a 2'9 cm del origen mientras que las manchas correspondientes a Cr(III) y Fe (III) aparecen a a 9'6 y 14'4 cm respectivamente .

A la vista de los resultados obtenidos para la mezclas utilizadas como eluyentes, la que conduce a una mejor separación de los cationes del grupo III a es la que corresponde al eluyente propuesto como eluyente 6 , por lo que éste es el eluyente seleccionado .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ELUYENTE ELEGIDO

Composición : 37% Acetona

36% Dioxano

27% Acido clorhídrico conc.

Utilizando este eluyente se han efectuado una serie de desarrollos diferentes con objeto de realizar el estudio de los R_f de los cationes de este grupo .

Los resultados correspondientes a este estudio quedan reflejados en la tabla XXV .

Una vez efectuados los desarrollos ,los cromatogramas se han revelado con el agente revelador más adecuado , permitiendo poner de manifiesto la forma ,tamaño y coloración de las manchas correspondientes a los cationes de este grupo , quedando reflejado el cromatograma obtenido en la figura (27).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XXV

VALORES DE LOS R_f CORRESPONDIENTES A LOS IONES Fe(III) , Cr(III) y Al(III)

ELUYENTE : 37% ACETONA
36% DIOXANO
27% ACIDO CLORHIDRICO CONC.

REVELADOR : DIFENILCARBAZONA

	Fe(III)	Cr(III)	Al(III)
	0'96	0'63	0'20
	0'95	0'65	0'19
	0'96	0'64	0'20
	0'96	0'64	0'18
	0'97	0'64	0'19
	0'96	0'64	0'20
	0'96	0'65	0'18
	0'95	0'63	0'18
	0'96	0'65	0'19
	0'96	0'65	0'18
Valores medios	0'959	0'642	0'189
Desviaciones estandard	$< 0'01$	$< 0'01$	$< 0'01$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

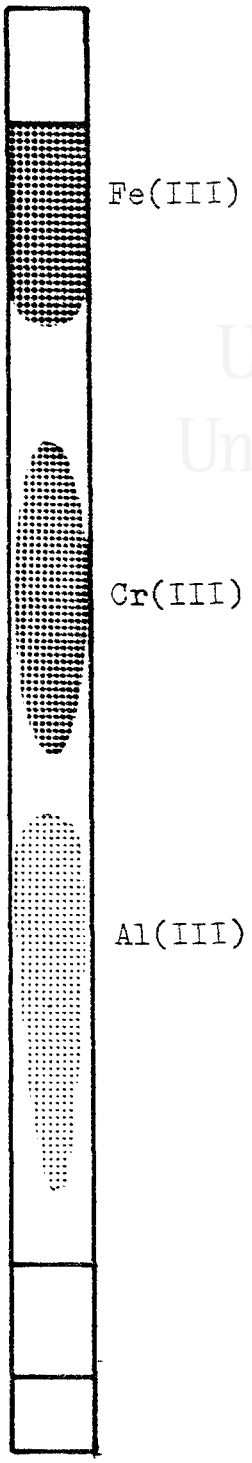


FIGURA - 27

CROMATOGRAMA DEL GRUPO IIIa

ELUYENTE: 37% Acetona
36% Dioxano
27% Acido clorhídrico conc.

REVELADOR : Difenilcarbazona

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Límites de aplicación

Para la realización del estudio de los límites de aplicación correspondientes al grupo IIIa ,se han preparado una serie de cromatogramas en los que se ha depositado como muestras diferentes cantidades de la solución-- mezcla de cationes del grupo III a , procediendo a su desarrollo con el eluyente seleccionado para este grupo y utilizando , para poner de manifiesto las manchas en el cromatograma , el agente de revelado elegido para el grupo objeto de estudio .

Considerando como límite inferior para cada uno de los elementos aquella cantidad de muestra depositada para la cual una vez efectuado en conveniente desarrollo y posterior revelado , la mancha correspondiente al catión objeto de estudio deja de visualizarse . Este estudio se ha realizado para todos y cada uno de los cationes integrantes del grupo III a , obteniendo los resultados que aparecen en la tabla XXVI .

Como límite superior se considera aquella cantidad de muestra depositada para la cual una vez efectuado el correspondiente desarrollo y revelado del cromatograma no permite distinguir con claridad la frontera de separación entre dos manchas consecutivas .

Los resultados obtenidos son los que aparecen reflejados en la tabla XXVI .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XXVI

LIMITES DE APLICACION CORRESPONDIENTES AL GRUPO IIIa

CATION	LIMITE INFERIOR (µg)
Fe(III)	0'1
Cr(III)	3
Al(III)	0'1

CATION	LIMITE SUPERIOR (µg)
Fe(III) - Cr (III)	80
Cr(III) - Al (III)	50

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de aniones

Para la realización de este estudio se preparan una serie de tiras en las que se deposita como muestra una mezcla constituida por 1 µl de la solución de cationes del grupo IIIa (solucion 10 mg/ml) a la que se añaden en diferentes tiras 100 µg de cada uno de los aniones que se consideran que pudieran constituir interferencia para el grupo IIIa . De esta forma, se efectuan elucio nes con aniones tales como: sulfato , fosfato , EDTA , oxalato , tartrato , citrato , borato y fluoruro.

Una vez efectuados los correspondientes desarrollos y posteriores revelados de los cromatogramas , se comprueba a la vista de los resultados experimentales obtenidos , que la presencia de estos aniones no afecta en forma sensible a los desarrollos del grupo IIIa , ya que los cationes mantienen sus valores de R_f al igual que se obtienen las mismas formas , tamaños y coloraciones en las manchas , exepto en el caso del anión fluoruro, ya que la presencia de ión fluoruro junto al grupo IIIa , en una concentración 10 veces superior a la concentración del grupo en la muestra depositada , afecta a los resultados obtenidos , puesto que las manchas correspondientes a los cationes , se extienden solapandose entre ellas , haciendo --

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

posible su identificación cualitativa , pero afectando en forma notable a su separación , desapareciendo esta interferencia a partir de concentraciones de anión fluoruro de 20 µg . Los resultados experimentales obtenidos pueden observarse en la figura (28) .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

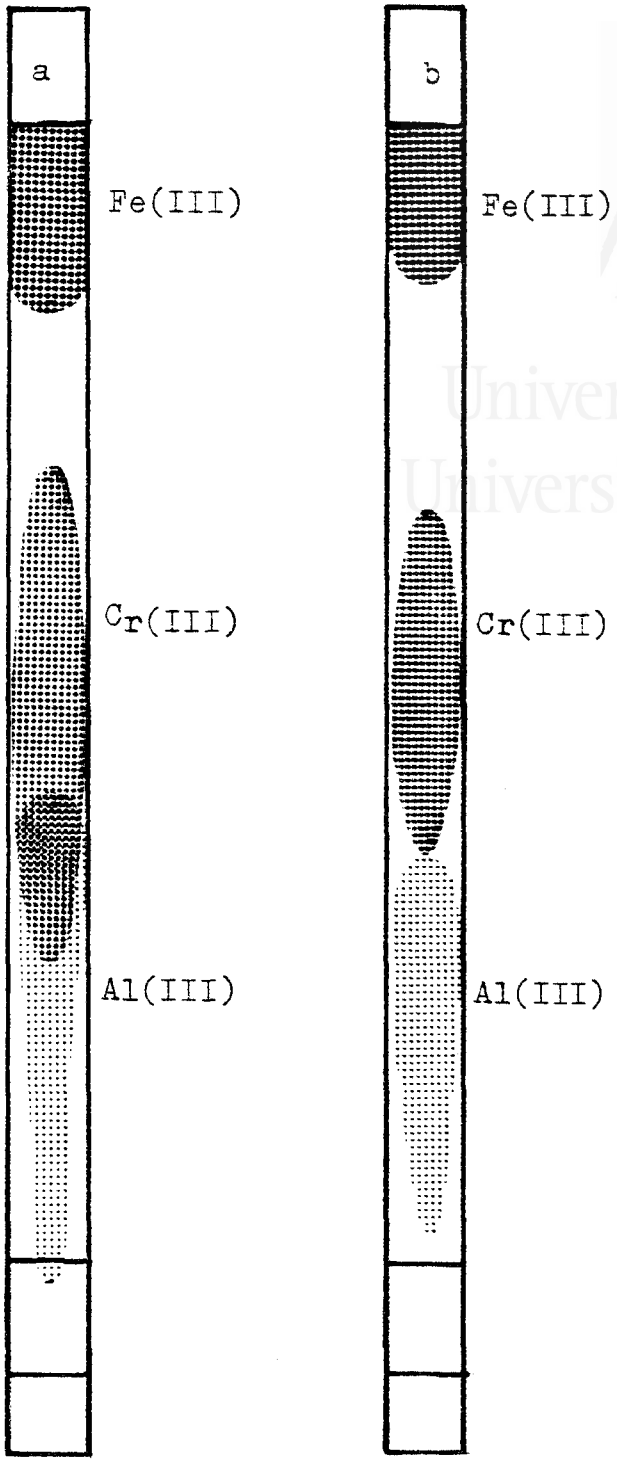


FIGURA - 28

INTERFERENCIA PROVOCADA POR LA PRESENCIA DE ANION FLUORURO JUNTO AL GRUPO IIIa

ELUYENTE : 37% Acetona
36% Dioxano
27% Acido Clorhídrico conc.

REVELADOR: Difenilcarbazona

MUESTRA: 10 µg Grupo IIIa
Anión Fluoruro
a) 100 µg b) 20 µg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuantitatividad de las separaciones

Se realiza un estudio preliminar con objeto de aplicar la técnica espectroscópica más adecuada para cada uno de los cationes que integran el grupo IIIa observandose que para el caso de los cationes Cr(III) y Fe(III) es aplicable la técnica de espectrofotometría de absorción atómica , mientras que para el Al (III) esta técnica no es aplicable debido al orden de concentración del catión en la muestra , ya que éste cae por debajo del límite de detección del espectrofotómetro , por lo que al no resultar aplicable esta técnica para este caso , se utiliza la técnica espectroscópica de fluorescencia de rayos-X para determinar la concentración del catión Al(III).

Las determinacicnes de las concentraciones de los cationes Fe(III) y Cr(III) , se realizan a partir de los extractos obtenidos al poner en solución una determinada porción de cromatograma correspondiente al grupo IIIa . La determinación se lleva a cabo utilizando la técnica espectrofotométrica anteriormente descrita . Al mismo tiempo se realiza una serie de curvas de calibrado construidas con patrones de concentracicnes similares a las de la muestra.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

En el caso del cation Al(III) , la determinación se realiza mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos -X y midiendo en forma directa sobre la porción de cromatograma del grupo IIIa , que contiene únicamente a dicho catión . También se construyen curvas de calibrado realizadas o de patrones que contienen cantidades similares de catión a las que presentan las muestras depositadas sobre papel cromatográfico , del mismo tipo que el utilizado en los desarrollos .

Para todos los cationes estudiados se realizan cuarenta y ocho determinacicnes diferentes agrupadas en series de seis determinaciones cada una , con la que resultan un total de ocho series .

En las tablas XXVII , XXVIII , XXIX quedan reflejados los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos expuestos en la parte experimental de este trabajo , para cada uno de los cationes integrantes del grupo objeto de estudio .

En la tabla XXX se da un resumen de los resultados obtenidos para el grupo III a , dandose los resultados de forma conjunta .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

De los resultados obtenidos , puede concluirse el hecho de que las separaciones son cuantitativas , dentro de los límites impuestos por la precisión de los métodos utilizados para la realización de las determinaciones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XXVII

DETERMINACION DE CATION Fe (III) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	22
0,8	35
1,0	42
1,2	47
2,0	71
2,4	83

Ec . recta $y = 30,21\ x + 10,73$

$V_{estandard} = 41$

$p.p.m._{estandard} = 1,00$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=30,91 x + 7,82	39,5	1,02
2	y=30,28 x + 8,14	38,5	1,00
3	y=30,45 x + 8,74	39,5	1,01
4	y=28,90 x + 5,85	35,5	1,03
5	y=28,69 x + 3,28	31,5	0,98
6	y=28,88 x + 1,95	31,5	1,02
7	y=29,00 x + 8,71	39,5	1,06
8	y=27,39 x + 11,88	40,5	1,04

$\overline{\text{media}} = 1,02$ p.p.m.

$s = \pm 0,02$ p.p.m.

TABLA - XXVIII

DETERMINACION DE CATION Cr (III) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	11
0,8	22
1,0	27
1,2	32
2,0	54
2,4	64

Ec . recta $y = 26,57\ x - 0,45$

$V_{estandard} = 25,5$

$p.p.m._{estandard} = 0,98$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=30,81 x + 1,03	33,0	1,04
2	y= 29,98 x + 1,77	33,0	1,04
3	y=29,09 x + 1,35	31,0	1,02
4	y=28,25 x + 1,84	31,0	1,03
5	y=30,12 x + 0,09	31,0	1,03
6	y=29,69 x - 0,76	29,5	1,02
7	y=28,26 x + 0,22	28,0	0,98
8	y=26,87 x - 0,62	25,0	0,95

media = 1,01 p.p.m.

s = ± 0,03 p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XXIX

DETERMINACION DE CATION Al (III) POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

ESTANDARD

Patrones (µg)	Lecturas
15,0	1850
20,0	2409
25,0	3035
30,0	3618
35,0	4207
40,0	4821

Ec . recta $y = 119,0\ x + 49,73$

$V_{estandard} = 3402$

$ug_{estandard} = 28,2$

SERIE	EC . RECTA	V_m	µg
1	y=119,0 x + 49,73	3404	28,2
2	" "	3404	28,2
3	" "	3398	28,1
4	" "	3398	28,1
5	" "	3400	28,2
6	" "	3398	28,1
7	" "	3402	28,2
8	" "	3405	28,2

$\overline{\text{media}} = 28,2\ \mu g$

$s = \pm 0,2\ \mu g$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TABLA - XXX

R E S U M E N D E L G R U P O III a

ION	PUESTO (µg)	HALLADO (µg)	RECUPERADO (%)	METODO
Fe(III)	25,0	25,5 ± 0,5	102,0 ± 2,0	A . A .
Cr(III)	24,5	25,3 ± 0,8	103,3 ± 3,3	A . A .
Al(III)	28,2	28,2 ± 0,2	100,0 ± 0,7	F . RAYOS-X

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Puesta en solución de los precipitados del grupo III a

Se parten de 4 ml de la solución de cationes del grupo IIIa al 1% estando estos en forma de nitratos.

A esta solución se le aplica convenientemente todos los pasos expresados por la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico con objeto de obtener los precipitados de estos cationes , para lo que se efectua el tratamiento con cloruro amónico- amoniaco , provocando la precipitación de los hidróxidos de los cationes , lavandose con agua ligeramente amoniacal por centrifugación . Una vez obtenidos estos precipitados , correspondientes al grupo III a de cationes , se realiza el estudio correspondiente con objeto de lograr su puesta en solución.

Una vez efectuados los ensayos correspondientes , se comprueba que el tratamiento con 2 ml de ácido nítrico concentrado es suficiente en este caso para poner en solución el precipitado obtenido .

Tanto en el proceso de formación de precipitados , como en el tratamiento efectuado para lograr su puesta en solución , no han sido añadidos ninguno de los aniones , que por el estudio efectuado con anterioridad referente a las interferencias provocadas por aniones , sean

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

capaces de provocarlos , por lo que la solución obtenida está en condiciones de poder ser utilizada como muestra de partida de desarrollos cromatográficos.

A la solución así obtenida se le aplica una serie de desarrollos cromatográficos , llevados a cabo con el eluyente seleccionado previamente para este grupo , así como también utilizando como agente de revelado el elegido por el estudio efectuado con anterioridad , los resultados obtenidos , es decir los cromatogramas desarrollados en estas condiciones , utilizando como muestra la solución procedente de la puesta en solución de los precipitados , resultaron idénticos a los cromatogramas desarrollados utilizando como muestra la solución de los cationes en forma de nitratos.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

GRUPO III b (Zn (II), Co (II), Mn (II), Ni (II))

Análisis cualitativo

Para la realización del análisis cualitativo del grupo IIIb de la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , se sigue al igual que con el resto de los grupos estudiados el método descrito en la parte experimental de este trabajo .

Es necesario para ello efectuar dos estudios paralelos , uno de reveladores y otro de eluyentes que permitan la detección y separación de los cationes integrantes del grupo IIIb .

Estudio de reveladores

Lo que se pretende en este apartado es encontrar reactivos o mezclas de ellos , que por forma de actuar con los distintos cationes , pongan de manifiesto el lugar donde estos se encuentran , por la aparición de manchas coloreadas .Para ello se observa el comportamiento de algunos reactivos propuestos por diversos autores, así como también se ensaya otro tipo de reactivos ,generalmente orgánicos , que pueden ser considerados como especiales o específicos para alguno de los cationes que integran

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

el grupo IIIb .

Este tipo de estudio se realiza no solo para el ión para el cual un determinado reactivo es específico , sino también para los otros iones de este grupo , ya que puede dar coloraciones diferentes con los otros cationes.

Unas veces el revelado se lleva a cabo mediante la aplicación de un solo reactivo , si este es capaz de dar manchas con todos los cationes de grupo , mientras que en otras ocasiones se aplica consecutivamente mas de un reactivo, de forma que se puedan visualizar todos - los iones presentes .

Operando de esta forma , se ha observado el comportamiento de una serie de reactivos ,de los cuales se expone a continuación la forma de actuar de aquellos que presentan mayor interés , quedando reflefados los resultados obtenidos en la tabla XXXI .

ALIZARINA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica saturada de alizarina.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ACIDO RUBEANICO

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de ácido rubeánico al 0'5% .

ACIDO RUEBANICO Y ALIZARINA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de ácido rubeánico al0'5% , secado del cromatograma , seguido de pulverización con solución etanólica saturada de alizarina.

DIMETILGLIOXIMA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de dimetilglioxima al 1% .

DIMETILGLIOXIMA Y ALIZARINA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de dimetilglioxima al 1% y solución etanólica saturada de alizarina.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ALUMINON

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución acuosa de aluminón al 0'2% .

CINCON

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución en etanol del 50% de cincón al 0'05% .

DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución acuosa de dietilditiocarbamato de sodio al 5%.

DITIZONA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución clorofórmica de ditizona al 0'05% .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

DITIZONA Y ALIZARINA

Modo de empleo : Pulverización con solución clorofórmica de ditizona al 0'05% , exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica saturada de alizarina.

DIFENILCARBAZONA

Modo de empleo: Pulverización con solución etanólica de difenilcarbazona al 0'1% .

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de difenilcarbazona al 0'1%.

DITIZONA Y ACIDO RUBEANICO

Modo de empleo: Pulverización con solución clorofórmica de ditizona al 0'05% , exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución etanólica de ácido rubeánico al 0'5%.

QUINALIZARINA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y posterior pulverización con solución de quinalizarina al 0'05% en etanol de 70% .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ACIDO RUBEANICO Y DIFENILCARBAZONA

Modo de empleo: Exposición a vapores amónicos y pulverización con solución etanólica de ácido rubeánico al 0'5% y posterior pulverización con solución etanólica de difenilcarbazona al 0'1%.

A la vista de los resultados obtenidos se ha elegido como revelador más adecuado para identificar a los cationes integrantes del grupo IIIb , la mezcla constituida por ácido rubeánico y difenilcarbazona.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XXXI

REVELADORES CORRESPONDIENTES AL GRUPO IIIb

ALIZARINA

CATION	COLORACION
Co (II)	VIOLETA
Ni(II)	VIOLETA
Mn (II)	VIOLETA
Zn (II)	VIOLETA

ACIDO RUBEANICO

CATION	COLORACION
Co (II)	PARDO
Ni (II)	AZUL
Mn (II)	--
Zn (II)	--

ACIDO RUBEANICO Y ALIZARINA

CATION	COLORACION
Co (II)	PARDO
Ni(II)	AZUL
Mn(II)	VIOLETA
Zn (II)	PURPURA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DIMETILGLIOXIMA

CATION	COLORACION
Co (II)	ROSA
Ni (II)	ROJO
Mn (II)	---
Zn (II)	ROJO

DIMETILGLIOXIMA Y ALIZARINA

CATION	COLORACION
Co (II)	PARDO
Ni (II)	VIOLETA
Mn (II)	VIOLETA
Zn (II)	VIOLETA

ALUMINON

CATION	COLORACION
Co (II)	ROJO
Ni(II)	ROJO
Mn (II)	ROJO
Zn (II)	ROJO

CINCON

CATION	COLORACION
Co (II)	VERDE
Ni (II)	VERDE
Mn (II)	VERDE
Zn (II)	AZUL

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO

CATION	COLORACION
Co (II)	VERDE
Ni (II)	VERDE
Mn (II)	PURPURA
Zn (II)	----

DITIZONA

CATION	COLORACION
Co (II)	GRIS
Ni (II)	GRIS
Mn (II)	PARDO
Zn (II)	ROSA

DITIZONA Y ALIZARINA

CATION	COLORACION
Co (II)	VIOLETA
Ni (II)	VIOLETA
Mn (II)	PARDO
Zn (II)	PURPURA

DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Co (II)	VIOLETA
Ni (II)	VIOLETA
Mn (II)	VIOLETA
Zn (II)	VIOLETA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

EXPOSICION A VAPORES AMONICOS Y DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Co (II)	VERDE
Ni (II)	VIOLETA
Mn (II)	PARDO
Zn (II)	VIOLETA

DITIZONA Y ACIDO RUBEANICO

CATION	COLORACION
Co(II)	VERDE
Ni (II)	AZUL
Mn (II)	PARDO
Zn (II)	PURPURA

QUINALIZARINA

CATION	COLORACION
Co (II)	AZUL-VERDOSO
Ni (II)	AZUL
Mn (II)	PARDO
Zn (II)	VIOLETA

ACIDO RUBEANICO Y DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Co (II)	AMARILLO
Ni (II)	AZUL
Mn (II)	VIOLETA
Zn (II)	PURPURA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Estudio de eluyentes y determinación de R_f

En este apartado se realiza el estudio de los eluyentes capaces de realizar una separación de los cationes del grupo IIIb integrado por los cationes Co(II) Ni(II) , Mn (II) y Zn(II) .

Como punto de partida para la elección del eluyente adecuado , se toman aquellos que nos proporciona la bibliografía , así como otro tipo de mezclas que se consideran adecuadas por su composición y polaridad.

Se prueban como eluyentes diversos alcoholes como Metanol , Etanol , Propanol y Butanol , comprobando que cuando mayor es el numero de átomos de carbono del alcohol , menor es el ascenso que se produce.

A todos los componentes órganicos de los eluyentes , se les añade ácido acético , dando resultados sin ningún interés .

Se realiza la misma operación con ácido nítrico , comprobandose que en unos casos deja a todos los cationes en el origen y en otros,da manchas difusas con bastantes estelas.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

El ácido clorhídrico se comprueba que recoge mucho mejor las manchas , por lo que es elegido como ácido , ya que da los mejores resultados con los cationes de este grupo.

Si se utiliza acetona como compuesto orgánico base , se visualiza el Zn (II) sin ningún tipo de dificultad , cosa que en el caso de usar algunos alcoholes como componentes orgánicos base, no sucede.

También se comprueba experimentalmente el hecho de que si el alcohol no es el único componente - orgánico , si no que se encuentra al 50% junto a otro compuesto orgánico de baja polaridad cromatográfica del tipo del dioxano , el Zn (II) se puede visualizar sin ninguna dificultad .

A continuación se expone una selección de eluyentes utilizados para la realización de algunas experiencias efectuadas para lograr la separación de los cationes integrantes del grupo IIIb.

ELUYENTE 1

Composición : 31'25% Butanol
31'25% Etanol
31'25% Metanol
6'25% Acido clorhídrico conc.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

El Ni (II) aparece a 4'5 cm del origen a 5 cm aparecen el Co (II) y el Mn (II) , separado de ellos a 11'25 cm del origen aparece el Zn (II).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ELUYENTE 2

Composición : 44'15% Dioxano
44'15% Etanol
11'7 % Acido Clorhídrico conc.

El Ni (II) aparece a 2'8 cm del origen mientras que el Mn(II) aparece a 5'5 cm , por lo que no quedan totalemente separados . El Co(II) aparece a 8 cm y el Zn(II) a 13'8 cm.

ELUYENTE 3

Composición : 92 % Acetona
4% Acido nítrico conc.
4% Agua

El Ni(II) da una estela que se extiende de 1 a 4 cm del origen , el Co (II) aparece bajo de esta estela a 2 cm , el Mn (II) sale a 2'3 cm y el Zn(II) a 2'1 cm , con lo que todos les cationes del grupo quedan - incluidos en la estela.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

ELUYENTE 4

Composición : 92 % Etanol
4% Acido Clorhídrico conc.
4 % Agua

Todas las manchas correspondientes a los cationes del grupo IIIb aparecen difusas , excepto la del Mn (II) que aparece muy clara , situada a 7 cm del origen.

ELUYENTE 5

Composición: 38 % Etanol
38 % Dioxano
24 % Acido Clorhídrico conc.

Este eluyente resulta adecuado para nuestros fines , proporcionando una buena separación entre las manchas del cromatograma , obteniendo los siguientes R_f , para el Ni(II) 0'29 , 0'60 para el Mn (II) , 0'83 para el Co(II) y 0'98 para el Zn (II).

ELUYENTE 6

Composición : 70 % Acetona
20% Acido Clorhídrico Conc.
10 % Agua

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Este eluyente proporciona una buena separación de los cationes del grupo III b , dando unos R_f : para el Ni (II) de 0'12 , 0'46 para el Mn (II) ,0'69 para el Co (II) y 0'95 para el Zn (II).

A la vista de los resultados obtenidos para las mezclas utilizadas como eluyentes , se ha observado que el eluyente 5 y el eluyente 6 conducen a separaciones buenas entre los cationes pertenecientes al grupo III b , siendo más adecuadas para nuestros fines las separaciones proporcionadas por el eluyente 6 ,por lo que éste ha sido el eluyente seleccionado.

ELUYENTE ELEGIDO

Composición : 70 % Acetona
20 % Acido clorhídrico conc.
10 % Agua

Utilizando esta mezcla como eluyente se han efectuado diversos desarrollos diferentes con objeto de realizar el estudio de los R_f de los cationes de este grupo .

Una vez efectuados los desarrollos con el eluyente elegido , los cromatogramas se han revelado con

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

el agente revelador seleccionado , pudiendo así poner de manifiesto la forma , tamaño y coloración de las manchas correspondientes a los cationes de este grupo .

Los resultados correspondientes al estudio de los R_f aparecen reflejados en la tabla XXXII .

La distribución de los cationes del grupo IIIb sobre el cromatograma puede verse en la figura (29) .

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XXXII

VALORES DE LOS R_f CORRESPONDIENTES A LOS IONES :
Co(II) , Ni(II) , Mn(II) y Zn(II)

ELUYENTE : 70% Acetona
20% Acido clorhídrico conc.
10% Agua

REVELADOR: Acido rubeánico y difenilcarbazona

	Ni(II)	Mn(II)	Co(II)	Zn(II)
	0'12	0'44	0'68	0'93
	0'11	0'44	0'68	0'94
	0'11	0'44	0'68	0'92
	0'11	0'44	0'70	0'93
	0'11	0'43	0'67	0'93
	0'11	0'44	0'68	0'93
	0'11	0'44	0'68	0'92
	0'11	0'43	0'67	0'91
	0'11	0'46	0'70	0'93
	0'12	0'45	0'71	0'95
Valores medios	0'112	0'441	0'69	0'93
Desviaciones estandard	$<$0'01	$<$0'01	0'01	0'01

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

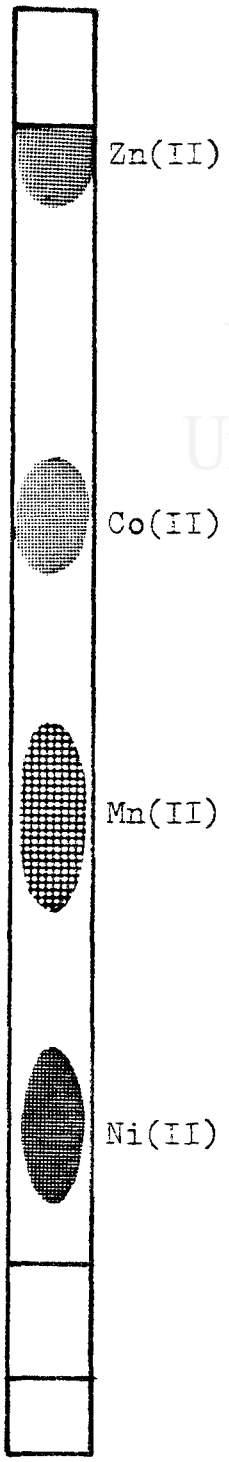


FIGURA - 29

CROMATOGRAMA DEL GRUPO IIIb

ELUYENTE : 70% Acetona
10% Agua
20% Acido clorhídrico conc.

REVELADOR: Acido Rubeánico
Difenilcarbazona

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Límites de aplicación

Para la realización de estudio de los límites de aplicación correspondientes al grupo IIIb , se preparan una serie de tiras cromatográficas en las que se deposita como muestra, diferentes cantidades de la solución mezcla de cationes del grupo IIIb , procediendo a su desarrollo con el eluyente elegido para este grupo y revelando con posterioridad para poner de manifiesto la manchas en el cromatograma con el agente revelador seleccionado.

Como límite inferior para cada uno de los elementos se considera aquella cantidad de muestra depositada, para la cual una vez efectuado el desarrollo y posterior revelado , deja de visualizarse el catión objeto de estudio . Este estudio se ha realizado para todos y cada uno de los cationes integrantes del grupo IIIb , obteniendo los resultados que aparecen reflejados en la tabla XXXIII .

Como límite superior se considera - aquella cantidad de muestra depositada , para la cual una vez efectuado el correspondiente desarrollo y revelado del cromatograma , no permite distinguir con claridad la frontera de separación entre dos manchas consecutivas .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Los resultados obtenidos experimentamente al llevar a cabo este estudio , aparecen reflejados en la tabla XXXIII.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA XXXIII

LIMITES DE APLICACION CORRESPONDIENTES AL GRUPO IIIb

CATION	LIMITE INFERIOR (µg)
Co(II)	0'01
Ni(II)	0'01
Mn(II)	0'25
Zn(II)	0'25

CATION	LIMITE SUPERIOR (µg)
Ni(II)-Mn(II)-Co(II)	100
Zn(II) - Co(II)	500

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de aniones

Para la realización de este estudio se depositan como muestras mezclas constituidas por 1 µg de la solución de cationes del grupo IIIb (solución de 10 mg/ ml) a la que se añaden 100 µg de cada uno de los aniones que pudieran ocasionar interferencias , efectuando diferentes desarrollos para cada uno de ellos. De esta forma se realizan desarrollos con aniones tales como : fosfato , sulfato , EDTA , oxalato , tartrato , citrato , perclorato , borato y fluoruro .

Una vez efectuados los desarrollos y reveladas las tiras cromatográficas , se puede comprobar experimentalmente que la presencia de estos aniones no afecta de forma sensible a los resultados obtenidos , excepto el EDTA que afecta principalmente a la mancha correspondiente al Ni(II) , haciendola mas alargada aunque manteniendo su borde inferior , mientras que su borde superior llega a unirse con la mancha correspondiente al Mn(II) , dejando de provocar este efecto a concentraciones de EDTA inferiores al 20 µg . Los resultados experimentales obtenidos aparecen reflejados en la figura (30) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

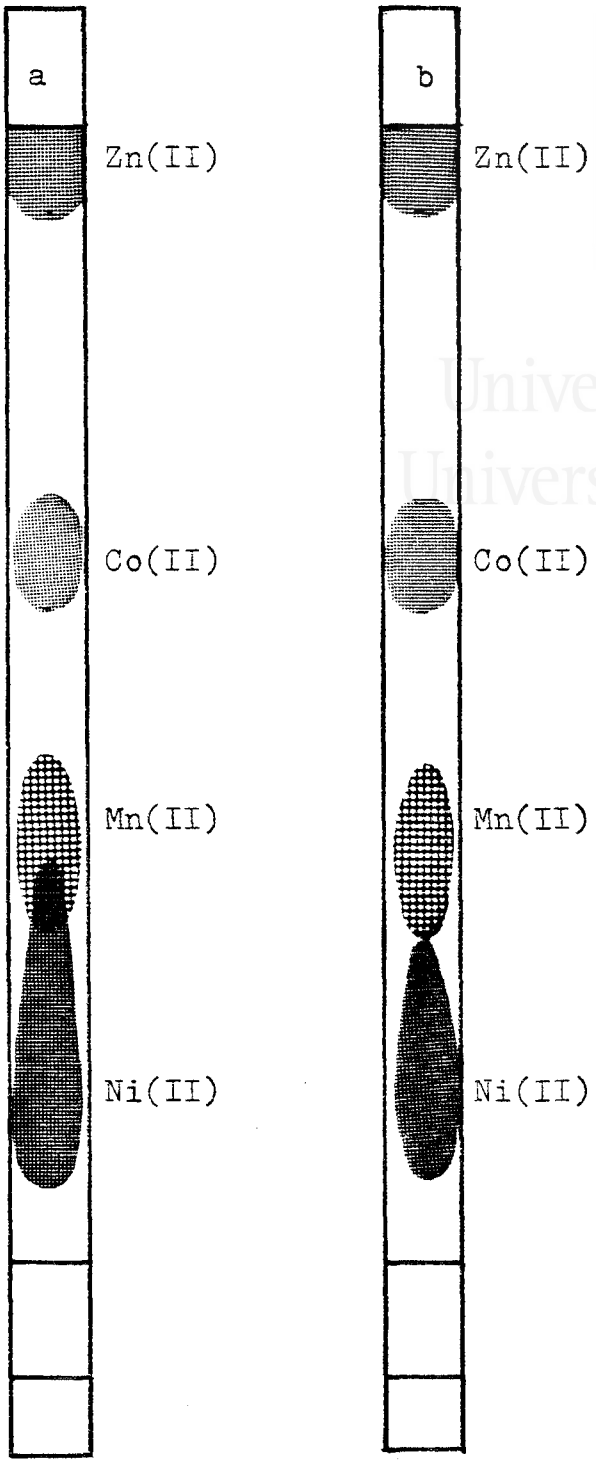


FIGURA -30

INTERFERENCIA PROVOCADA POR LA PRESENCIA DE EDTA

JUNTO AL GRUPO IIIb

ELUYENTE : 70% Acetona
10% Agua
20% Acido clorhídrico conc.

REVELADOR : Acido Rubeánico y Difenilcarbazona

MUESTRA: 10 µg GRUPO III b
Solución acuosa del EDTA
a) 100 µg , b) 20 µg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS ALICANTE

Cuantitatividad de las separaciones

Se realizan una serie de ensayos previos para comprobar cual de los métodos espectroscópicos resulta más adecuado para la determinación de los distintos iones del grupo III b , observandose que es aplicable la técnica de espectrofotometría de absorción atómica ,ya que las respuestas obtenidas resultan adecuadas .

Las determinaciones de las concentraciones de las muestras , se realizan a partir de los extractos obtenidos tal y como se ha indicado anteriormente , los cuales se llevan previamente a un volumen de 25 ml , con objeto de tenelos en un margen de concentración igual a aquel para el que se preparan los patrones .

Los patrones frente a los que se van a realizar las medidas se preparan con una concentración similar a las que presentan las muestras , realizandose además, medidas de dos tipos de blancos , uno de ellos constituido por los extractos obtenidos a partir de cromatogramas eluidos sin muestras y el otro tipo formado por acido nítrico de una concentración igual a la de los extractos a medir .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Operando de esta forma se realizan cuarenta y ocho determinaciones diferentes agrupadas en ocho series de seis determinaciones cada una de ellas .

Los resultados obtenidos para cada uno de los elementos siguiendo los procedimientos expuestos en la parte experimental , figuran en las tablas XXXIV , XXXV , XXXVI y XXXVII .

La tabla XXXVIII refleja los resultados resumen de todo el grupo III b en forma conjunta .

De los resultados obtenidos puede concluirse el hecho de que las separaciones son cuantitativas dentro de los límites impuestos por la precisión de los métodos de determinación utilizados,

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XXXIV

DETERMINACION DE CATION Co (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	14
0,8	25
1,0	30
1,2	37
2,0	61
2,4	73

Ec . recta $y = 29,79\ x + 1,27$

$V_{estandard} = 31$

$p.p.m._{estandard} = 1,00$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=32,44 x - 0,24	33	1,02
2	y=32,35 x - 1,08	33	1,05
3	y=28,57 x + 2,85	33	1,06
4	y=28,22 x - 2,47	26	1,01
5	y=30,54 x - 1,39	31	1,06
6	y=29,58 x - 0,62	30	1,04
7	y=27,61 x - 2,42	26	1,03
8	y=27,73 x + 0,96	28	0,98

media = 1,03 p.p.m.

s = ± 0,03 p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XXXV

DETERMINACION DE CATION Ni (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones(p.p.m.)	Lecturas
0,4	12
0,8	27
1,0	34
1,2	40
2,0	67
2,4	82

Ec . recta $y = 34,11\ x - 0,48$

$V_{estandard} = 34$

$p.p.m._{estandard} = 1,01$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=32,07 x + 5,94	38,0	1,00
2	y=31,75 x + 3,06	36,0	1,04
3	y=22,19 x + 2,74	24,5	0,98
4	y=29,45 x + 9,04	39,5	1,03
5	y=27,29 x + 3,77	33,0	1,07
6	y=34,73 x + 4,48	41,0	1,05
7	y=28,25 x + 3,94	32,0	0,99
8	y=28,95 x - 1,97	28,0	1,03

media = 1,02 p.p.m.

s = ± 0,03 p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XXXVI

DETERMINACION DE CATION Mn (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	23
0,8	44
1,0	55
1,2	64
2,0	107
2,4	127

Ec . recta $y = 51,90\ x + 2,39$

$V_{estandard} = 47$

p.p.m. $_{estandard} = 0,86$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=58,07 x + 4,89	55	0,86
2	y=53,90 x + 2,18	49	0,87
3	y=53,16 x - 0,53	45	0,86
4	y=55,03 x + 3,29	51	0,87
5	y=54,97 x + 6,16	52	0,83
6	y=54,36 x + 3,17	50	0,86
7	y=53,25 x + 1,11	48	0,88
8	y=53,32 x - 1,48	46	0,88

media = 0,86 p.p.m.

s = ± 0,02 p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XXXVII

DETERMINACION DE CATION Zn (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,2	43
0,4	69
0,6	98
0,8	130
1,0	161
1,2	198

Ec . recta $y = 154,00\ x + 6,70$

$V_{estandard} = 190$

$p.p.m._{estandard} = 1,19$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=123,21 x + 13,20	172	1,20
2	y=150,25 x + 3,60	187	1,22
3	y=130,50 x + 14,10	166	1,16
4	y=143,21 x + 11,83	184	1,20
5	y=158,75 x + 9,85	202	1,21
6	y=136,75 x + 8,05	171	1,19
7	y=152,25 x + 7,85	196	1,24
8	y=155,50 x + 8,00	198	1,22

$\overline{\text{media}} = 1,21$ p.p.m.

$s = \pm 0,02$ p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TABLA XXXVIII

R E S U M E N D E L G R U P O III b

ION	PUESTO (µg)	HALLADO (µg)	RECUPERADO (%)	METODO
Co(II)	25,0	25,8 ± 0,8	103,2 ± 3,2	A . A .
Ni(II)	25,3	25,5 ± 0,8	100,8 ± 3,2	A . A .
Mn(II)	21,5	21,5 ± 0,5	100,0 ± 2,3	A . A .
Zn(II)	29,8	30,3 ± 0,5	101,7 ± 1,7	A . A .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Puesta en solución de los precipitados del grupo III b

Partiendo de 4 ml de solución de cationes del grupo IIIb en forma de nitratos y con una concentración del 1% respecto del catión , se procede a estudiar los tratamientos necesarios siguiendo el esquema proporcionado por la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico con objeto de obtener los precipitados correspondientes a este grupo de cationes , lo que requiere un medio de cloruro amónico - amoniaco con formación de los sulfuros de los cationes al pasar por la solución una corriente de ácido sulfhídrico . Una vez obtenidos los precipitados y lavados convenientemente , se procede a la realización del estudio con objeto de lograr su disolución , lo que se lleva a cabo mediante tratamiento del precipitado con dos ml de agua regia , calentando para eliminar su exceso. De esta forma y al haber logrado disolver el precipitado , la solución obtenida está en condiciones de ser válida para su uso como muestra de partida de desarrollos cromatográficos , ya que al efectuar tanto la precipitación como la disolución del precipitado , no ha sido añadido ninguno de los aniones capaces de provocar interferencias , ya que estos son conocidos por el estudio realizado con anterioridad a tal efecto.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

A la solución así obtenida , se le aplican diversos desarrollos cromatográficos , en los que se utilizan como eluyente el seleccionado para este grupo, así como también una vez efectuados los desarrollos , los cromatogramas se revelan con el revelador seleccionado para el grupo IIIb .

A la vista de los resultados proporcionados por estos desarrollos y comparandolos con los cromatogramas obtenidos a partir de solución de los cationes del grupo III b en forma de nitratos , se llega a la conclusión de que son idénticos unos a otros , por lo que todo el proceso realizado para efectuar la precipitación de los cationes de este grupo , así como el tratamiento realizado con objeto de ponerlos en solución , no afecta en absoluto a los resultados obtenidos por el desarrollo cromatográfico posteriormente aplicado .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

GRUPO IV con Mg (II) (Ca (II), Sr (II), Ba (II), Mg (II))

Análisis cualitativo

Para la realización del análisis cualitativo de las muestras problema , se sigue el método descrito con anterioridad , tal y como se expone en la parte experimental de este trabajo .

Estudio de reveladores

El estudio de reveladores correspondiente a los iones del grupo IV con magnesio , se realiza observando el comportamiento de algunos reactivos propuestos por la bibliografía , así como también el de otros - reactivos , generalmente orgánicos , que puedan ser considerados como especiales o específicos para algunos de estos iones , teniendo en cuenta que este estudio se ha realizado no solo para el ión para el que constituye reactivo especial o específico , sino también para el resto de los iones objeto de estudio , ya que en algunos casos pueden dar lugar a compuestos coloreados , que sean capaces de poner de manifiesto el lugar del cromatograma donde se encuentra el ión una vez efectuado su desarrollo .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Operando de la forma que se ha expuesto en la parte experimental de este trabajo , se ha observado el comportamiento de una serie de reactivos frente a los iones objeto de estudio , exponiendo a continuación una selección de los mismos y quedando reflejado los resultados obtenidos experimentalmente en la tabla XL .

ALIZARINA

Modo de empleo : Pulverización con solución etanólica saturada de alizarina y posterior exposición a vapores amónicos .

QUINALIZARINA

Modo de empleo : Pulverización con solución etanólica al 75% de quinalizarina al 0'05% y posterior exposición a vapores amónicos.

DIFENILCARBAZONA

Modo de empleo : Pulverización con solución de difenilcarbazona saturada en etanol y posterior exposición a vapores amónicos.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

DITIZONA

Modo de empleo: Pulverización con solución clorofórmica de ditizona al 0'05% y posterior exposición a vapores amónicos .

DIFENILCARBAZIDA

Modo de empleo: Pulverización con solución etanólica de difenilcarbazida al 1% y posterior exposición a vapores amónicos.

RODIZONATO SODICO

Modo de empleo : Pulverización con solución acuosa de rodizonato sódico al 0'2% , estable con el tiempo únicamente si se mantiene a bajas temperaturas.

Observando el comportamiento de los diferentes reactivos , se elige como revelador mas adecuado el que se indica a continuación : Pulverización del cromatograma con difenilcarbazona y posterior exposición a vapores amónicos a fin de poner de manifiesto el Mg(II) y el Ca(II) , seguidos de una pulverización con rodizonato sódico para revelar a los iones Sr(II) y Ba(II).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XL

REVELADORES CORRESPONDIENTES AL GRUPO IV CON Mg(II)

ALIZARINA

CATION	COLORACION
Ca(II)	VIOLETA
Sr(II)	GRIS
Ba(II)	GRIS
Mg(II)	VIOLETA

QUINALIZARINA

CATION	COLORACION
Ca(II)	AZUL
Sr(II)	----
Ba(II)	--- -
Mg(II)	-----

DIFENILCARBAZONA

CATION	COLORACION
Ca(II)	ROSA
Sr(II)	-----
Ba(II)	-----
Mg(II)	ROSA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DITIZONA

CATION	COLORACION
Ca(II)	-------
Sr(II)	-------
Ba(II)	-------
Mg(II)	NARANJA

DIFENILCARBAZIDA

CATION	COLORACION
Ca(II)	ROSA
Sr(II)	------
Ba(II)	------
Mg(II)	------

RODIZONATO SODICO

CATION	COLORACION
Ca(II)	-------
Sr(II)	ROJO-ANARANJADO
Ba(II)	ROJO-ANARANJADO
Mg(II)	----------

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Estudio de eluyentes y determinación de R_f

Este apartado tiene por objeto encontrar aquellos eluyentes que además de posibilitar la separación de los iones Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) y Mg(II) , proporcionen un grado de separación de los mismos en el cromatograma suficientemente bueno como para poder realizar con posterioridad su extracción individualmente.

Para ello , se ha procedido a estudiar el comportamiento de eluyentes constituidos generalmente por mezclas de un disolvente orgánico , un agente complejante y un ácido .

Con este fín se toma como punto de partida la información suministrada en la bibliografía, así como otras mezclas que se pueden considerar adecuadas por su composición y polaridad . Como consecuencia de estas experiencias se comprueba que los componentes orgánicos mas adecuados para este tipo de eluyentes son los alcoholes de cadena corta y dentro de estos principalmente el metanol , como agente complejante y dados los iones que constituyen el grupo objeto de estudio se eligen preferentemente el - EDTA en forma de sal disódica ,como ácido se utiliza un ácido fuerte ya que este favorece el no desdoblamiento de las manchas en el cromatograma y entre los ácidos fuertes

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

mas frecuentemente utilizados , se utilizan el acido clorhídrico y el ácido nítrico .

La observación de los resultados obtenidos con los diferentes eluyentes probados , lleva a seleccionar los que junto con su forma de actuar se indican a continuación:

ELUYENTE 1

Composición : 60% Metanol
30% Solución acuosa de EDTA al 1%
10% Acido nítrico conc.

Desarrollados los cromatogramas con este eluyente se observa que puede ser útil para el análisis cualitativo , ya que es posible la identificación de los iones que aparecen distribuidos en el cromatograma a partir del extremo inferior del mismo en el siguiente orden : Ba(II) , Sr(II) , Ca(II) y Mg(II) .

ELUYENTE 2

Composición : 80% Etanol
10% Solución acuosa de EDTA al 1%
10% Acido nítrico conc.

Se observan resultados análogos a los obtenidos con el eluyente anterior de utilidad desde el punto de vista del análisis cualitativo y conservandose el mismo orden de aparición.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

ELUYENTE 3

Composición : 70% Metanol
18% Solución acuosa de EDTA al 1%
12% Acido nitrico conc.

En este caso , se sigue conservando el orden de distribución de los iones en el cromatograma , si bien presenta la particularidad de que los iones Ba(II) y Sr(II) quedan totalmente separados , uniendose únicamente las manchas correspondientes a los iones Ca(II) y Mg(II) .

ELUYENTE 4

Composición : 78% Metanol
12% Agua
10% Acido clorhídrico conc.

Este eluyente , aunque de composición algo diferente a los anteriores , sigue conduciendo a resultados similares desde el punto de vista del análisis cualitativo .

ELUYENTE 5

Composición : 73% Metanol
17% Solución acuosa de EDTA al 1%
10% Acido clorhídrico conc.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

La mezcla utilizada en este caso , deja a los iones Ba(II) y Sr (II) suficientemente separados , pero los iones Ca(II) y Mg(II) quedan un poco solapados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ELUYENTE 6

Composición : 70% Metanol
14% Solucion acuosa de EDTA al 1%
16% Acido Clorhídrico conc.

Este eluyente conduce a unos resultados buenos , ya que ademas de permitir una perfecta identificación cualitativa , deja los iones lo suficientemente separados como para poder ser extraidos posteriormente en forma aislada.

A la vista de los resultados expuestos para las mezclas anteriormente utilizadas como eluyentes se ha elegido como eluyente mas adecuado para nuestros fines el citado a continuación :

ELUYENTE ELEGIDO

Composición : 70% Metanol
14% Solución acuosa de EDTA al 1%
16% Acido clorhídrico conc.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Con este eluyente se efectuan diversos desarrollos diferentes con objeto de realizar el estudio de los R_f correspondientes a los cationes integrantes de este grupo . Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la tabla XLI .

En la figura (31) se puede observar la distribución de las manchas en el cromatograma , así como la forma y tamaño de las mismas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XLI

VALORES DE LOS R_f CORRESPONDIENTES A LOS IONES Ca(II) Sr(II) , Ba(II) y Mg(II) .

ELUYENTE : 70% Metanol
14% Solucion acuosa de EDTA al 1%
16% Acido Clorhídrico conc.

REVELADOR : Difenilcarbazona
Rodizonato sódico

	Ba(II)	Sr(II)	Ca(II)	Mg(II)
	0'10	0'26	0'47	0'74
	0'10	0'25	0'47	0'75
	0'10	0'25	0'48	0'75
	0'10	0'26	0'47	0'75
	0'10	0'25	0'47	0'76
	0'10	0'26	0'47	0'76
	0'10	0'26	0'47	0'75
	0'10	0'26	0'48	0'76
	0'10	0'25	0'47	0'76
	0'10	0'26	0'48	0'76
Valores medios	0'100	0'256	0'473	0'754
Desviaciones estandard	<0'01	<0'01	<0'01	<0'01

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

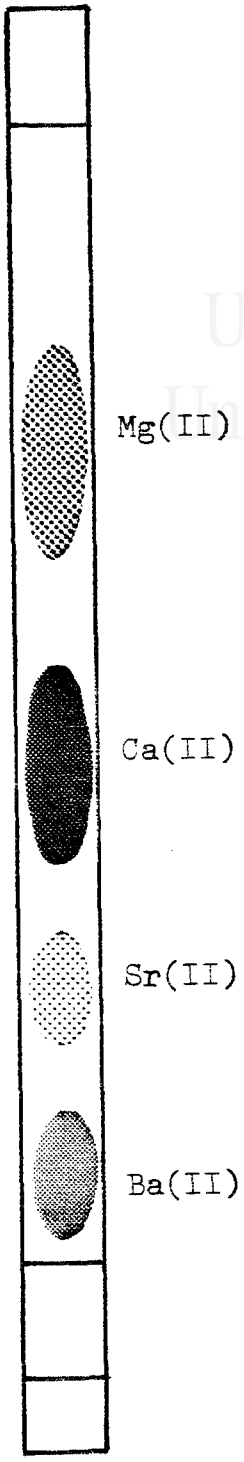


FIGURA -31

CROMATOGRAMA DEL GRUPO IV CON MAGNESIO

ELUYENTE : 70% Metanol
16% Acido clorhídrico conc.
14% Solucion acuosa de EDTA al 1%

REVELADOR : Difenilcarbazona
Rodizonato sódico

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Límites de aplicación

Con objeto de realizar el estudio de los límites de aplicación correspondientes al grupo IV con Mg(II) , se han preparado una serie de cromatogramas en los que se han depositado como muestras diferentes cantidades de una solución mezcla de cationes del grupo IV con Mg(II) , procediendo a su desarrollo con el eluyente seleccionado para este grupo y utilizando con posterioridad, para poner de manifiesto las manchas en el cromatograma , el agente de revelado elegido para este grupo objeto de estudio.

Considerando como límite inferior para cada uno de los elementos del grupo , aquella cantidad de muestra depositada para la cual , una vez efectuado el conveniente desarrollo y posterior revelado , el cation objeto de estudio deja de visualizarse . Este estudio se ha realizado para todos y cada uno de los cationes integrantes del grupo IV con Mg(II) , obteniendo los resultados que aparecen reflejados en la tabla XLII .

Como límite superior se considera la cantidad de muestra depositada , para la cual una vez efectuado el correspondiente desarrollo y revelado del cromatograma , no permite distinguir con claridad la frontera de separación entre las manchas consecutivas . Los resultados obtenidos son los que aparecen en la tabla XLII .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA XLII

LIMITES DE APLICACION CORRESPONDIENTES AL GRUPO IV CON Mg (II).

CATION	LIMITE INFERIOR (µg)
Mg(II)	0'25
Ca(II)	2
Sr(II)	4
Ba(II)	0'25

CATION	LIMITE SUPERIOR (µg)
Ca(II) - Mg(II)	100
Ca(II) - Sr(II)	160
Sr(II) - Ba(II)	300

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Influencia de aniones

Para la realización de este estudio , se preparan una serie de tiras en las que se depositan como muestra una mezcla constituida por 1 µl de la solución de cationes del grupo IV con Mg(II) (solución de 10 mg/ml) a la que se añaden en diferentes tiras , 100 µg de cada uno de los aniones que se considera pudieran constituir interferencia para el grupo IV con Mg(II) . De esta forma se efectuan eluciones con aniones tales como: oxalato , tartrato , citrato , fosfato , perclorato , borato y fluoruro .

Una vez efectuados los correspondientes desarrollos y posteriores revelados de los cromatogramas , se observa , teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos , que la presencia de estos aniones no afecta en forma sensible a los desarrollos del grupo IV con Mg(II) , ya que los cationes mantenian sus R_f de la misma forma que no variaba la forma , tamaño ni la coloración de las manchas obtenidas .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cuantitatividad de las separaciones

Se realiza un estudio preliminar con objeto de aplicar la técnica espectroscópica mas adecuada para cada uno de los cationes que integran el grupo IV con Mg(II) , observandose que era aplicable la técnica espectrofotométrica de absorción atómica para realizar las determinaciones de Mg(II) y Ca(II), mientras que para el Sr(II) y Ba(II) se comprueba que para el margen de las concentraciones a las que se trabaja , dan respuestas mas altas las determinaciones realizadas utilizando la técnica fotométrica de llama .

Todas las determinaciones de los cationes objeto de estudio se realizan a partir de los extractos obtenidos al poner en solución una determinada porción del cromatograma , en la que se encuentra una sola mancha correspondiente a uno de los cationes integrantes del grupo IV con Mg(II) .

Las determinaciones se llevan a cabo utilizando las técnicas anteriormente expuestas . Al mismo tiempo se realizan una serie de curvas de calibrado construidas con patrones de concentraciones similares a las de la muestra.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

En todos los casos y para cada uno de los cationes estudiados se realizan cuarenta y ocho determinaciones diferentes , agrupadas en series de seis determinaciones cada una de ellas , con lo que se obtiene un total de ocho series .

En las tablas XLIII , XLIV , XLV y XLVI quedan reflejados los resultados obtenidos siguiendo los procedimientos expuestos en la parte experimental de este trabajo , para cada uno de los cationes integrantes del grupo .

En la tabla XLVII se da un resumen de los resultados obtenidos para el grupo IV con Mg(II) agrupados en forma conjunta.

De los resultados obtenidos , puede concluirse el hecho de que las separaciones son cuantitativas dentro de los límites impuestos por la precisión de los métodos utilizados para la realización de las determinaciones .

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

TABLA - XLIII

DETERMINACION DE CATION Mg (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,08	60
0,20	97
0,40	156
0,60	216
0,80	272
1,00	328

Ec . recta $y = 289,00\ x + 40,40$

$V_{estandard} = 218$

p.p.m. $_{estandard} = 0,61$

SERIE	EC. RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=295,75 x + 39,95	220	0,61
2	y=284,25 x + 36,85	207	0,60
3	y=267,75 x + 37,85	199	0,60
4	y=273,75 x + 39,95	209	0,62
5	y=266,75 x + 37,75	199	0,60
6	y=262,00 x + 35,60	202	0,64
7	y=273,00 x + 38,10	214	0,64
8	y=276,41 x + 31,91	205	0,63

$\overline{\text{media}} = 0,62$ p.p.m.

$s = \pm 0,02$ p.p.m.

*NOTA - En este caso los extractos se han llevado a un volumen de 50 ml en lugar de 25 ml.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XLIV

DETERMINACION DE CATION Ca (II) POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	16
0,8	27
1,0	32
1,2	38
2,0	60
2,4	72

Ec . recta $y = 27,94\ x + 4,52$

$V_{estandard} = 30$

$p.p.m._{estandard} = 0,91$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=28,64 x + 6,27	34	0,97
2	y=28,06 x + 6,67	32	0,90
3	y=29,76 x + 6,15	33	0,90
4	y=30,88 x + 4,98	32	0,88
5	y=30,88 x + 4,98	34	0,94
6	y=28,22 x + 2,48	28	0,90
7	y=28,22 x + 2,48	28	0,90
8	y=31,41 x + 4,43	35	0,96

$\overline{\text{media}} = 0,92$ p.p.m.

$s = \pm 0,03$ p.p.m.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - XLV

DETERMINACION DE CATION Sr (II) POR FOTOMETRIA DE EMISION DE LLAMA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	64
0,8	93
1,0	107
1,2	125
2,0	179
2,4	208

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante
FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Ec . recta $y = 71,94\ x + 35,24$

$V_{estandard} = 98$

$p.p.m._{estandard} = 0,87$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=78,72 x + 36,38	106	0,88
2	y=74,62 x + 37,30	104	0,89
3	y=72,70 x + 39,52	104	0,89
4	y=73,57 x + 35,36	98	0,85
5	y=72,77 x + 36,55	98	0,84
6	y=71,81 x + 37,01	97	0,84
7	y=71,49 x + 36,63	99	0,87
8	y=70,83 x + 37,31	100	0,89

media = 0,87 p.p.m.

s = ± 0,02 p.p.m.

TABLA - XLVI

DETERMINACION DE CATION Ba (II) POR FOTOMETRIA DE EMISION DE LLAMA

ESTANDARD

Patrones (p.p.m.)	Lecturas
0,4	35
0,8	66
1,0	83
1,2	98
2,0	155
2,4	189

Ec . recta $y = 76,87\ x + 5,64$

$V_{estandard} = 81$

$p.p.m._{estandard} = 0,98$

SERIE	EC . RECTA	V_m	p.p.m.
1	y=80,07 x + 7,72	83	0,94
2	y=76,87 x + 5,04	81	0,99
3	y=76,05 x + 4,61	74	0,90
4	y=71,36 x + 6,83	75	0,96
5	y=64,47 x + 8,90	70	0,95
6	y=68,32 x + 5,18	73	0,99
7	y=58,66 x + 7,64	64	0,96
8	y=54,41 x + 8,03	58	0,92

$\overline{\text{media}} = 0,95$ p.p.m.

$s = \pm 0,03$ p.p.m.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

TABLA XLVII

R E S U M E N D E L G R U P O IV C O N Mg (II)

ION	PUESTO (µg)	HALLADO (µg)	RECUPERADO (%)	METODO
Mg(II)	15,3	15,5 ± 0,5	101,6 ± 3,3	A . A .
Ca(II)	22,8	23,0 ± 0,8	101,1 ± 3,3	A . A .
Sr(II)	21,8	21,8 ± 0,5	100,0 ± 2,3	E . LL .
Ba(II)	24,5	23,8 ± 0,8	96,9 ± 3,1	E . LL .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Cromatografía de la solución del grupo IV con Mg (II) obtenida siguiendo la marcha analítica con sulfhídrico

De los resultados obtenidos por el estudio realizado con anterioridad referente a la influencia que puede o no ejercer la presencia de determinados aniones en el proceso cromatográfico en lo relativo a la separación de los elementos integrantes del grupo IV junto con magnesio , puede deducirse que los reactivos añadidos a la solución problema a lo largo del proceso de separación , siguiendo la marcha analítica ordinaria de cationes frecuentes con ácido sulfhídrico , no afectan a los resultados obtenidos por el desarrollo cromatográfico , por lo que en este caso concreto no es preciso el llevar a cabo la separación del grupo estudiado como tal , ya que es factible utilizar como solución de partida para aplicar el desarrollo cromatográfico , la solución procedente del grupo anterior.

Utilizando esta solución como muestra de partida , y efectuando el proceso cromatográfico con ayuda del eluyente y el revelador anteriormente seleccionados , por el estudio previo realizado para este grupo , se obtienen cromatogramas totalmente idénticos a los obtenidos cuando se utiliza como muestra de partida solución

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

de los cationes integrantes de este grupo , preparada en forma de nitratos , lo que confirma la no influencia de los aniones que acompañan a la muestra objeto de desarrollo cromatográfico .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

PROBLEMAS GENERALES

Con objeto de poner de manifiesto la validez del método propuesto , así como la utilización de cara a la identificación de cationes en problemas de tipo complejo , es decir aquellos en los que se plantea la existencia conjunta de cationes pertenecientes a varios de los grupos integrantes de la marcha analítica con sulfhídrico , se procede a aplicar este al estudio de una serie de problemas de tipo general.

Para ello se preparan varios problemas , tres concretamente , a los que se les etiqueta como problema A, B y C respectivamente.

Los cationes integrantes de cada uno de los problemas propuestos , quedan reflejados en la tabla XLVIII .

Para la realización de este estudio se efectua la separación en grupos, siguiendo el esquema propuesto por la marcha analítica ordinaria con sulfhídrico , segun se especifica en la parte experimental --

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

de este trabajo , aplicandosele este tratamiento a cada uno de los problemas propuestos . Una vez obtenidos los precipitados correspondientes a cada uno de los grupos, se ponen en solución tal y como se describe en el apartado correspondiente a cada uno de los grupos .

Posteriormente se realizan los desarrollos cromatográficos correspondientes a todos los grupos de los que se han puesto en solución sus precipitados.

Los cromatogramas obtenidos y convenientemente revelados pueden observarse en las figuras (32) ,(33) y (34) correspondientes a cada uno de los tres problemas generales propuestos A , B y C respectivamente.

Los resultados experimentales obtenidos, coinciden en su totalidad con el contenido en cationes de cada uno de los problemas propuestos, ponen de manifiesto la eficacia del metodo propuesto en este trabajo de cara a su aplicacion a problemas de tipo --- complejo.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

T A B L A X L V I I I

CATIONES INTEGRANTES DE LOS PROBLEMAS GENERALES PROPUESTOS .

PROBLEMA	A :	Hg (I)
		Ag (I)
		Fe (III)
		Cr (III)
		Ni (II)
		Sr (II)
PROBLEMA	B :	Hg (II)
		Cd (II)
		Pb (II)
		Zn (II)
		Mn (II)
PROBLEMA	C :	Sb (III)
		Sn (II)
		Al (III)
		Co (II)
		Ca (II)
		Sr (II)

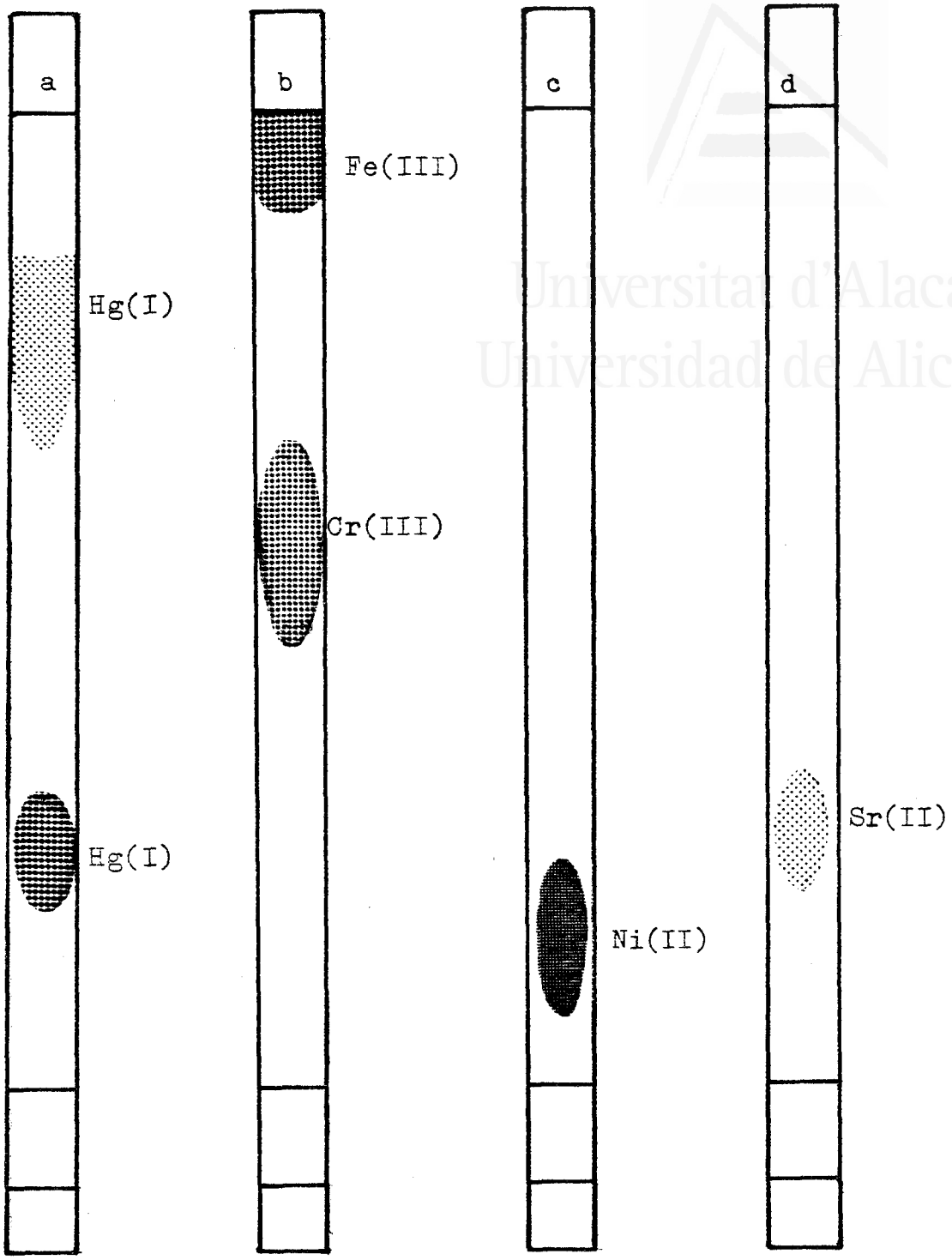


FIGURA - 32

PROBLEMA A

CROMATOGRAMAS DE LOS GRUPOS I , IIIa ,IIIb y IV

Grupo I Grupo IIIa Grupo IIIb Grupo IV yMg

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

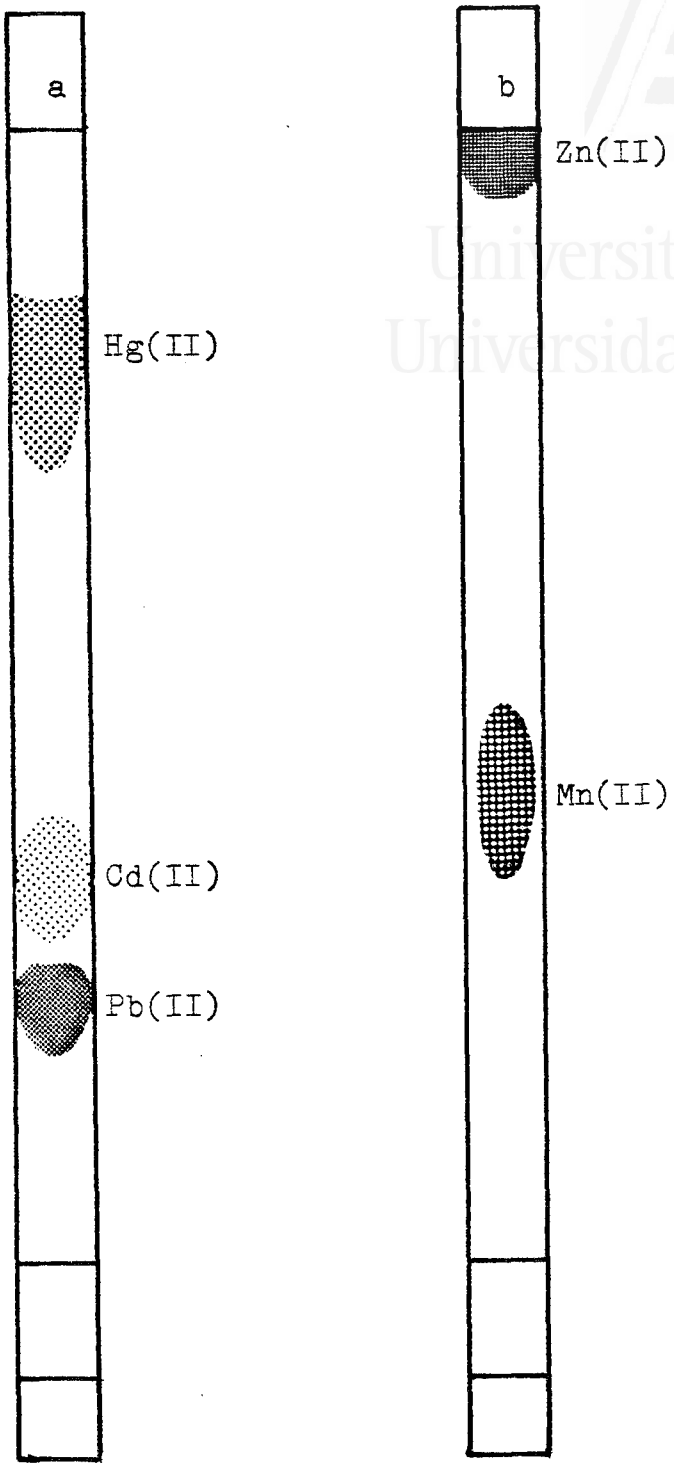


FIGURA -33

PROBLEMA B

CROMATOGRAMAS DE LOS GRUPOS IIa y IIIb

Grupo IIa Grupo IIIb

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Volver al índice/Tornar a l'índex

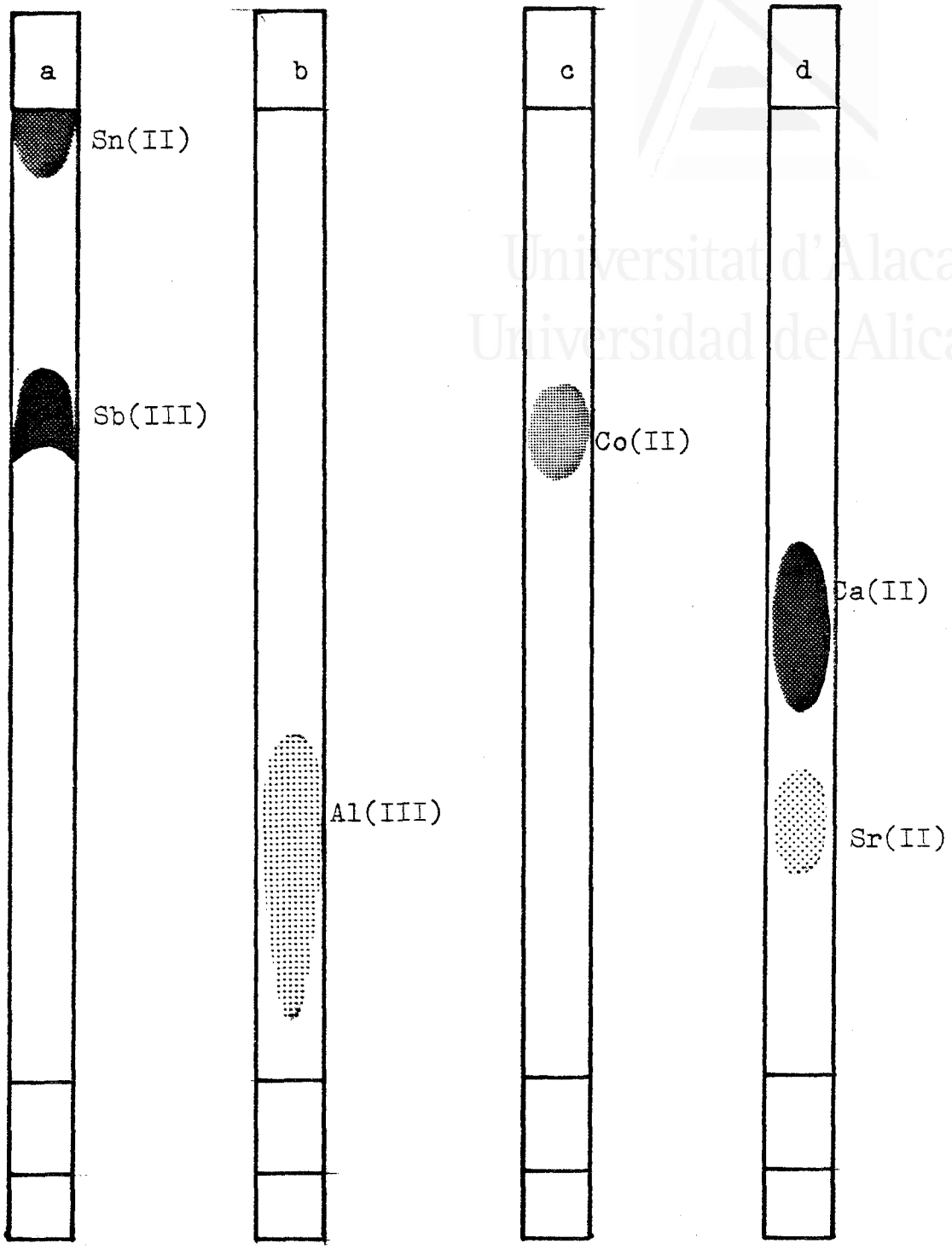


FIGURA -34

PROBLEMA C

CROMATOGRAMAS DE LOS GRUPOS IIb , IIIa , IIIb y IV

Grupo IIb Grupo IIIa Grupo IIIb Grupo IV yMg(II)

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha puesto a punto un método de separación cromatográfica y posterior identificación de los cationes frecuentes de cada grupo la marcha analítica con sulfhídrico.

En cada grupo se ha seleccionado primeramente el eluyente y reveladores adecuados , determinandose luego los valores del R_f . Se han estudiado los límites de aplicación y las interferencias provocadas por aniones .Se ha estudiado la cuantitatividad de las separaciones determinando los elementos mediante fotometría de llama , absorción atómica o fluorescencia de rayos -X . Se ha estudiado la solubilización de los precipitados correspondientes a cada uno de los grupos y finalmente ,para contrastar la validez del método propuesto ,se ha aplicado a diferentes problemas generales.

A partir de los resultados obtenidos siguiendo este esquema , se han obtenido las siguientes conclusiones :

1- Para el grupo I el eluyente seleccionado es : 78% Metanol - 20% Solución acuosa de EDTA al 1% - 2% ácido nítrico conc. , utilizandose con reveladores Rodizonato sódico y Ditizona .

Los valores de R_f obtenidos son de 0'223 0'434 y 0'720 para Ag(I) , Pb(II) y Hg(I) respectivamente.

Los límites de aplicación inferiores son de 0'1 , 4 y 0'1 µg para Ag(I) , Pb(II) y Hg(I) respectivamente y los superiores de 120 µg para la separación

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Hg(I) - Pb(II) y de 150 µg para la de Pb(II) - Ag(I) .

No interfiere cantidades inferiores a 100 µg de fosfato , fluoruro , tartrato , citrato y borato . Cantidades superiores a 2 µg de Oxalato aumentan el tamaño de la mancha del Hg(I) , llegando incluso a superponerse con la mancha del Pb(II) .

Para determinar la cuantitatividad de las separaciones , se ha efectuado la extracción de los iones del soporte cromatográfico con ácido nítrico concentrado a 100 º C , durante nueve minutos .

La determinación de Ag(I) y Pb(II) se ha llevado a cabo por absorción atómica y la de Hg(I) por fluorescencia de rayos -X , en forma directa sobre el cromatograma .

Los porcentajes de recuperación han sido del 102'2 ± 3'4 % para Ag(I) (22'8 µg) , del 100'0 ± 1'2 % para Pb(II) (25'0 µg) y del 99'9 ± 0'9 % para Hg(I) (32'8 µg) .

La solubilización de la mezcla de Ag Cl Pb Cl_2 y Hg_2 Cl_2 , obtenidos en la precipitación del grupo , se lleva a cabo en caliente con ácido sulfúrico concentrado saturado de dicromato potásico , neutralizando luego con disolución de hidróxido sódico hasta pH 4

En estas condiciones la mancha de Pb(II) queda en el origen , debido a la formación de sulfato de plomo , pero esto no afecta a la apreciación de la misma.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

2 - El eluyente seleccionado para el grupo II a está compuesto por : 40% acetona - 11% tetracloruro de carbono - 16% agua - 33% ácido acético glacial y el revelador elegido fue la ditizona .

Los valores de R_f obtenidos son de 0'263 0'38 , 0'414 , 0'57 y 0'789 para Pb(II) , Cd(II), Cu(II), Bi(III) y Hg(II) respectivamente.

Los límites de aplicación inferiores son de 0'1 , 1 , 0'1 , 2 y 2 µg para Hg(II) , Bi(III) , - Cu(II) , Cd(II) y Pb(II) respectivamente y los superiores son de 40 µg para la separación entre Pb(II) - Cd (II) - Cu(II) - Bi(III) y de 80 µg para la separacion entre - Bi(III) - Hg(II) .

Los aniones fosfato , perclorato y borato no interfieren al menos hasta 100 µg .

Para cantidades superiores a 20 µg de tartrato se obtiene la mancha de Cu(II) inmediatamente despues de la del Hg(II) , seguida de una estela en la que se encuentran el resto de los cationes de este grupo y que se extienden hasta el origen.

Por encima de 20 µg el tartrato provoca la aparición de una estela inmediatamente detrás de la mancha correspondiente a Hg(II) que se extiende hasta el origen y en la que se encuentran el resto de los cationes del grupo.

Para cantidades superiores a 10 µg de cloruro , las manchas de Hg(II) y Bi(III) aparecen algo

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

más extendidas , si bien mantienen sus valores de R_f. Sin embargo en Cu(II) aparece muy extendido solapandose con el Bi(III) , Cd(II) y Pb(II) , teniendo esta última mancha su borde inferior situado en el origen .

Para cantidades superiores a 20 µg de citrato u oxalato , la mancha de Hg(II) aumenta su tamaño y se encuentra seguida de una estela que se extiende hasta casi el origen , donde se encuentran incluidos el resto de los cationes del grupo.

Para cantidades superiores a 20 µg , el - EDTA provoca una extensión en la mancha de Hg(II) y con cierta separación y hasta casi el origen aparecen el resto de los cationes del grupo .

La determinación de la cuantitatividad de las separaciones se lleva a cabo por absorción atómica para Cu(II) , Cd(II) y Pb(II) a partir de los extractos obtenidos en ácido nítrico y por fluorescencia de rayosX para Bi(III) y Hg (II) en forma directa sobre el cromatograma .

Los porcentajes de recuperación son : - 100'4 ± 1'8 % para Hg(II) (22'7 µg) , 100'0 ± 1'6% para Bi(III) (19'2 µg) , 98'8 ± 1'4 % para Cu(II) (20'8 µg) , 101'3 ± 1'3 % para Cd(II) (20'0 µg) y 98'8 ± 1'3 % para Pb(II) (20'0 µg) .

La solubilización de la mezcla de Pb S Cd S , Cu S , $Bi_2 S_3$ y Hg S obtenida como residuo del tratamiento de los sulfuros del grupo II con polisulfuro se realiza con agua regia , eliminando los cloruros con

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

posterioridad por tratamiento reiterado con ácido nítrico concentrado, saturado de dicromato potásico.

3 - Para el grupo II b, el eluyente seleccionado es : 85'7 % Solución de acetona saturada de ácido oxálico y 14'3 % Solución acuosa de EDTA al 1 %. El revelador elegido es la ditizona. Los valores de R_f obtenidos son de 0'34, 0'75 y 0'961 para As (III), Sb (III) y Sn (II) respectivamente.

Los límites de aplicación inferiores son de 0'01, 0'01 y 0'5 µg para Sn (II), Sb (III) y As (III) respectivamente y los superiores de 220 µg para la separación entre Sn (II) - Sb (III) y de 120 µg para la de Sb (III) - As (III).

No interfieren cantidades inferiores a 100 µg de fosfato, sulfato, fluoruro, tartrato, citrato, perclorato, borato y nitrato.

Se ha determinado la cuantitatividad de las separaciones entre los iones por fluorescencia de rayos-X en forma directa sobre el cromatograma.

Los porcentajes de recuperación son del 100'4±1'2 %, 100'0 ± 0'8 % y 100'0 ± 0'8 % para el Sn (II) (25'0 µg), Sb (III) (25'0 µg) y As (III) (25'0 µg) respectivamente.

La solubilización de la mezcla de SnS, Sb_2S_3 y As_2S_3 , obtenida despues de precipitar dichos sulfuros con ácido clorhídrico a partir de la disolución en polisulfuro, se lleva a cabo en caliente con ácido clorhídrico concentrado saturado de clorato potásico.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

4-Para la separación de los cationes del grupo IIIa el eluyente seleccionado es : 37% Acetona -36% Dioxano 27% Acido clorhídrico concentrado , siendo el revelador elegido la difenilcarbazona.

Los R_f obtenidos son de 0'959 , 0'642 y 0'189 para Fe(III) , Cr(III) y Al(III) respectivamente.

Los límites de aplicación inferiores son de 0'1 , 3 y 0'1 µg para el Fe(III) ,Cr(III) y Al(III) respectivamente y los superiores son de 80 µg para la separación entre Fe(III) - Cr(III) y de 50 µg para la de Cr(III) - Al(III) .

No interfieren cantidades inferiores a 100 µg de sulfato , fosfato , EDTA , oxalato ,tartrato citrato y borato .

Cantidades de fluoruro superiores a 20 µg provocan una extensión en las manchas llegando incluso a solaparse entre ellas.

Las determinaciones de Fe(III) y Cr(III) se han realizado por absorción atómica , a partir de los extractos obtenidos. , mientras que la determinación del Al (III) se ha realizado por fluorescencia de rayosX en forma directa sobre el cromatograma .

Los porcentajes de recuperación obtenidos son del 102'0 ± 2% , 103'3 ± 3'3 % y 100'0 ± 0'7 % para Fe(III) (25'0 µg) , Cr (III) (24'5 µg) y Al (III) (28'2 µg) respectivamente.

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

La solubilización de la mezcla de $Fe(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ y $Al(OH)_3$, obtenida en la precipitación del - grupo con amoniaco , se lleva a cabo con ácido nítrico concentrado.

5- El eluyente seleccionado para el grupo IIIb es : 70% Acetona - 10% Agua - 20% Acido clorhídrico conc. y los agentes de revelado elegidos son : el ácido rubeánico y la difenilcarbazona.

Los R_f obtenidos son de 0'112 , 0'441 , 0'69 y 0'93 para Ni(II) , Mn(II) , Co(II) y Zn (II) respectivamente.

Los límites de aplicación inferiores son de 0'01 , 0'01 , 0'25 y 0'25 µg para Co(II) ,Ni(II) , Mn(II) y Zn(II) respectivamente y los superiores son de 100 µg para la separación entre Ni(II)- Mn(II) -Co(II) y de 500 µg para la de Zn(II)- Co(II) .

No interfieren cantidades inferiores a 100 µg de fosfato , sulfato ,oxalato ,tartrato ,citrato perclorato , borato y fluoruro .

Para cantidades superiores a 20 µg de EDTA la mancha correspondiente al Ni (II) aumenta de tamaño , llegando a solaparse en parte con la correspondiente a Mn(II).

Se ha determinado la cuantitatividad de las separaciones por absorción atómica , a partir de los extractos obtenidos en medio nítrico .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Los porcentajes de recuperación obtenidos son del 103'2 ± 3'2 % , 100'8 ± 3'2 % , 100'0 ± 2'3% y 101'7 ± 1'7 % para Co(II) (25'0 µg) , Ni(II) (25'3 µg) Mn(II) (21'5 µg) y Zn (II) (29'8 µg) respectivamente.

La mezcla de Zn S , Co S , Mn S y Ni S , producto de la precipitación de dichos sulfuros en medio amoniacal , se solubiliza con agua regia.

6- Para el grupo IV incluyendo Mg(II) , el eluyente seleccionado es : 70% Metanol - 14% Solución acuosa de EDTA al 1% - 16% Acido clorhídrico conc. , siendo los reveladores elegidos la difenilcarbazona y el rodizonato sódico.

Los R_f obtenidos son de 0'100 , 0'256 , 0'473 y 0'754 para Ba(II) , Sr(II) , Ca(II) y Mg(II) , respectivamente.

Los límites de aplicación inferiores son de 0'25 , 2 , 4 y 0'25 µg para Mg(II) , Ca (II) , - Sr(II) y Ba(II) respectivamente y los superiores son de 100 , 160 y 300 µg para las separaciones entre Ca(II)- Mg(II) , Ca(II) -Sr(II) y Sr(II) - Ba(II) respectivamente.

No interfieren cantidades inferiores a 100 µg de oxalato , tartrato , citrato , fosfato ,perclorato , borato y fluoruro .

Se ha determinado la cuantitatividad de las separaciones , a partir de los extractos en ácido nítrico , aplicando la absorción atómica para las determinaciones de Mg(II) y Ca(II) y la fotometría de llama

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

Volver al índice/Tornar a l'índex

para las determinaciones de Sr(II) y Ba(II) .

Los porcentajes de recuperación obtenidos son del 101'6 ± 3'3 % , 101'1 ± 3'3 % ,100'0±2'3% y 96'9 ± 3'1 % para Mg(II) (15'3 µg) , Ca(II) (22'8µg) Sr(II) (21'8 µg) y Ba(II) (24'5 µg) respectivamente.

La solubilización de la mezcla de $MgCO_3$ $CaCO_3$, $SrCO_3$ y $BaCO_3$, obtenida en la precipitación del grupo , selleva a cabo con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico , si bien generalemente no será necesario el utilizar este tratamiento , ya que la solución procedente del grupo anterior únicamente contiene los iones de este grupo y , en caso , los alcalinos que no interfieren .

Se ha aplicado el método propuesto a tres problemas generales . El primero contiene Hg(I) ,Ag(I), Fe(III) , Cr(III) , Ni(II) y Sr(II) , el segundo Hg(II) Cd(II) , Pb(II) ,Zn(II) y Mn(II) y el tercero Sb(III) , Sn(II) , Al (III) , Co(II) , Ca(II) y Sr(II) .

Los valores de R_f obtenidos coinciden con los determinados anteriormente .

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5 . B I B L I O G R A F I A

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

BIBLIOGRAFIA

1.- POLLARD , F.H. , MCOMIE , J.F.W. y ELBEIH ,I.I.M.
J. Chem .Soc. , 45 , 466 (1.951).

2.- PFEIL ,E.
Aesterz Chemiker Ztg . , 65 , 6 (1.963).

3.- QURESHI ,M. , RAWAT,P. y VEENAS- HARMA ,J.
Talanta ,20 , 267 (1.973).

4.- GALLEGO ,R. y BERNAL , J.L.
An. Quim. , 73 (5) , 683 (1.977).

5.- PFEIL,E.
Osterr . Chem .Ztg . , 65 ,177 (1.964).

6.- BLASIUS ,E. y GOTTLING ,W.
Z. Anal . Chem . , 162 , 426 (1.958) .

7.- BISWAS , S.D. y DEY , A.K.
Z. Anal. Chem , 192 , 376 (1.963).

8.- TALI , V.
SborniK Nauch Trudov Estousk
Gel Skokhoy Akad . , 9 ,176 (1.959) .

9.- SCHNEIDER ,W. y PATEL ,B.
Arch.Pharm. , 297 (2) ,97 (1.964).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

10.- ABBOTT,D. y ANDREWS , R.S.
Introducción a la cromatografía
Ed. Alhambra ,2ª ed (1.970).

11.- BUSCARONS UBEDA ,F.
Análisis inorgánico cualitativo sistemático
Ediciones Martinez , Roca SA. 6ª ed. (1.973).

12.- SANTIAGO ,J.M. y GALLEGO ,R.
An.Quim, 70 ,715 (1.974).

13.- SMITH ,I. y FEINBERG , J.G.
Cromatografía sobre papel y capa fina .
Electroforesis
Ed. Alhambra ,1º ed. (1.979) .

14.- LEDERER ,M.
Anal. Chim. Acta. , 5, 185 (1.951).

15 .-TEWARI , S.N.
Anal .Chem. , 180 ,109 (1.961).

16.- KERTES ,S. y LEDERER ,M.
Anal. Chim. Acta , 15 , 543 (1.953) .

17.- SUMAN , S. y RAMA SHANKER , R.
J. Int. Chem . , 48 (5) ,236 (1.976).

18.- GRAND-CLEMENT ,A. ,JAKOVA ,K.J. ,LEDERER,M.
y PLUCHET , E.
Chromatog .Rev. ,12 ,284 (1.970) .

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

19.- POLLARD , F.H. y NICKLESS , G.
Handbook of Analytical Chesmistry
MAC GRAW -HILL ,N.Y. , MEITES ,L.Ed.,Sec.,10 (1.963).

20.- VAECK , S.V.
Anal Chim.Acta .,10 ,48 (1.954).

21.- PFEIL ,E.
Chemie for labor. U.Betrieb ., 5 ,177 (1.957).

22.- HARTKAMP ,H. y SPECKER ,H.Z.
Anal . Chem , 158 ,92 (1.957).

23.- LITTLE ,C.J. ,DALE , A.D. ,WHATLEY , J.A. y
WICKINGS , J.A.
Journal of Chromatography ,169 , 381 (1.979).

24.- FRIES ,J. y GETROST ,H.
Organic Reagents for trace analysis
Ed. Merck Darmstadt (1.977).

25.- MERCK AG.
Reactivos orgánicos para el analísis inorgánico
Ed. Merck ,3ª ed. . (1.967) .

26.- FEIGL , F.
Inorganic Aplications.Spot Test
Vol I.
Ed. Elsevier (1.954).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

27.- BOCK-WERTHEMAN ,W.
Anal. Chem., 198 (4) ,403 (1.963).

28.- MIKETUKOVA ,V.
J.Choromatog .,24 (1) ,302 (1.966).

29.- LAWGMIN ,T.
Khim .Shk ., 4 ,70 (1.973).

30.- IMAI ,H.
Nippon Kagaku Zosshi ,79 ,651 (1.958).

31.- ANTIKAINEN ,P.J.
J.Chem .Educ.,50 (9) ,595 (1.973).

32.- MICELEVIC,V. y FILIPOVIC ,V.
Glasnik Drusta Hemicare -Tehnd.R.S.
Bosne Hercegovine ,11 ,67 (1.962).

33.- SIRKORSKA ,H. POPOWICZ ,J. y CZEREPKO,K.
Chem.Anal ., 2 , 262 (1.957)

34.- IMAI , H.
Nippon Kagaku Zosshi , 80 , 761 (1.959).

35.- MOHAN -RAO , V.K.
J.Sci. Industr .Res ., 19 B ,171 (1.960).

36.- QURESHI ,M. y KHAN , M.A.
J. Chromatog ., 8 ,267 (1.962).

37.- GRASSINI ,G. y OSSICINI ,L.
J. Chromatog ., 7 ,351 (1.962).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

38.- FREIRSON , W.J. , y AMMONS , M.J.
J. Chem . Educat ., 27 , 37 (1.950).

39.- BORSTALL , F.H.
J.Chem. Soc., 516 (1.950).

40.- LEDERER , M.
Analyt . Chim. Acta , 3 , 476 (1.949).

41.- LEDERER , M.
Analyt .Chim .Acta , 5 ,185 (1.951).

42.- BARNABAS ,T. y BARNABAS ,J.
Naturwissenschaften ,44 , 61 (1.957) .

43.- KHALUTINA , K.A.
Tr. Sibirsk Tekhnol .Inst., 36 , 113 (1.963).

44.- RAO , C.L y SANKAR , J.
Anal . Chim .Acta ,8 , 491 (1.953).

45.- MOHAN -RAO , V.K.
J. Sci. Ind. Research , 19 B , 320 (1.960).

46.- KHARAT , R.B. y KUNYAMMA , Ku T-A.
Curr. Sci., 43 ,310 (1.974) .

47.- NĂSĢUTIU ,T.
Rev. Roumaine Chim , 18 (1) , 161 (1.973).

48.- POPA , G. y NĂSĢUTIU ,T.
Rev. Roumaine Chim., 13 , 315 (1.968).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

49.- NĂSCUTIU ,T. y ILIESCU , V.
Rev. Roumaine Chim ., 12 ,853 (1.967).

50.- VIRF,L. y MAKAY ,V.
Studia Univ. Babes -Bolyai ,Ser. Chem.,
8 (1) ,225 (1.963).

51.- DURAIRAJ ,K., ARULRAJ, S.J. y PATEL , C.C.
Indian J. Chem ., Sect.A. 15A (5) ,476 (1.977).

52.- ERLENMEYER ,H.
Helv .Chim . Acta ,34 ,1419 (1.951).

53.- KHALUTINA , K.A. , ROMANOVA ,N. y SMIRNOVA ,L.
Tr. Sibirsk Teknhol .Inst.,99 (1.965).

54.- ARDEN ,T.V.
Nature ,162 ,691 (1.948).

55.- BURSTALL , F.H.
J. Chem .Soc., 516 (1.950).

56.- GARCIA , A. y AGUIRRE ,F.
Scientia ,28 (113) ,29 (1.961) .

57.- MILLER ,C.C. y MAGEE ,R.J.
J.Chem.Soc. , 3188 (1.951)

58.- LITEAUN ,C. , GOCAN ,S. y ONISOR ,M.
Studia Univ. Babes-Bolyoi Ser.Chem.,
11 (2) , 79 (1.966).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Separación e identificación de cationes inorgánicos por cromatografía en papel. Mª Luisa Martín Carratalá

59.- LEVI , M.C. y DANON ,J.
J. Chromatog ., 6 ,269 (1.961) .

60.- NĂSĢUTIU ,T.
Rev. Roumaine Chim ., 9 ,273 (1.964).

61.- NĂSĢUTIU ,T.
Rev. Roumaine Chim ., 10 ,989 (1.965).

62.- NĂSĢUTIU ,T.
Rev. Roumaine Chim.,12 ,845 (1.967).

63.- VRIES ,G. HARDAUK,M.J. y BUSCHON ,K.H.J.
Anal.Chim.Acta ,21 ,568 (1.959).

64.- LEDERER ,E. y LEDERER ,M.
Chromatography
Ed. Elsevier ,Publishing Co.(1.960).

65.- POLLARD ,F.H.
CHROMATOGRAPHIC METHODS OF
Inorganic Analysis With Special
Reference to paper chromatography
Ed. Academic Press (1.953).

66.- GALANOS ,D. y KAPOULAS , V.M.
J. Chromatog ,13 ,128 (1.964).

67.- HAIS , I.M.
J. Chromatog ., 33 ,25 (1.968).

Tesis de la Universidad de Alicante. Tesi de la Universitat d'Alacant. 1982

Volver al índice/Tornar a l'índex

68.- MEHTA ,O.P.
Indian J.Chem., 11 (1) ,75 (1.973).

69.- GEIES ,P. y SHULT ,H.
Rev. Chromatography ,33 ,208 (1.968).

70.- UEDA ,M.
Yakugaku Zassi ,90 (10) ,1322 (1.970).

71.- MUELLOR ,R.
Ger.Offen., 2,164 , 408 (C1.G 01 n) 12
Jul 1.973 .

72.- BERNAHARDT , C.
Z. Med. Labortech ., 11 (4) ,212 (1.970).

73.- ARRANZ ,J.F.
Tesis Doctoral.
Universidad de Valladolid (1.975).

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante